

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MIKHAÏL SAMAANE

Ingénieur E.N.S.P.M.

Licencié ès Sciences Physiques

ATTACHÉ DE RECHERCHES AU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

PREMIÈRE THÈSE

**Contribution à l'étude de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone au
contact des catalyseurs issus de la décomposition à diverses températures
des hydroaluminates de nickel**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 26 Septembre 1966 devant la commission d'examen

MM. M. PRETTRE

Président

S. TEICHNER

Y. TRAMBOUZE

} Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553410_0019

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MIKHAÏL SAMAAANE

Ingénieur E.N.S.P.M.

Licencié ès Sciences Physiques

ATTACHÉ DE RECHERCHES AU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone au contact des catalyseurs issus de la décomposition à diverses températures des hydroaluminates de nickel

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 26 Septembre 1966 devant la commission d'examen

MM. M. PRETTRE

Président

S. TEICHNER

Y. TRAMBOUZE

} Examineurs



DOYENS HONORAIRES

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri,

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri.
DEJARDIN, VIRET.

DOYEN

M. BRACONNIER

ASSESSEURS

MM. MESNARD
BOLDIN

PROFESSEURS

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique Industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOLDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique

MM. BOUTILLIER
 LAFOUCRIERE
 DREUX
 TEICHNER
 PAVANS de CECCATTY
 MERLIN
 DUFAY Maurice
 PHILBERT
 COHEN-ADAD
 DAVID Louis
 CHANEL
 MAURY
 DEPRAZ
 GAUTHIER Jean
 GAUME
 UZAN
 LEGAY

Minéralogie
 Physique nucléaire théorique
 Chimie organique
 Chimie Industrielle
 Zoologie
 Chimie analytique
 Physique de l'Atmosphère
 Physique nucléaire
 Chimie
 Géologie générale
 Psychophysiologie
 Méthodes Mathématiques de la Physique
 Physique nucléaire
 Chimie
 Physique expérimentale
 Physique S.P.C.N.
 Biologie animale

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. FERON
 LAFORQUE
 CHENEVOY
 GINET
 ASCH
 MICHEL Pierre

Mle MAITROT
 GEVIN
 PONASSE
 d'INCAN
 LEFEBVRE
 PERNET
 CHERY
 BERGEON

Mle GAUTHERON
 DESCOTES
 ERBEIA

Mme ERICSON
 LEMOIGNE
 MARTEL
 MATHIEU
 MICHEL Georges

Mathématiques
 Physique
 Géologie appliquée
 Zoologie
 Physique
 Minéralogie
 Physique
 Géologie générale
 Mathématiques
 Physique C.S.U.
 Mathématiques
 Mathématiques
 Physique
 Physique C.S.U.
 Chimie biologique
 Chimie organique
 Physique
 Physique générale
 Botanique
 Mécanique
 Mécanique des fluides
 Biochimie

MAITRES DE CONFERENCES

MM. PICARD Philippe
 DEMARCQ
 LEBRETON
 DAVID Jean

Mathématiques
 Géologie générale
 Biologie végétale
 Biologie animale

MM. TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
SCHMITT	Physique C.P.E.M.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mle CALAIS	Mathématiques
GUSAKOW	Physique
Mle THOMAS	Chimie minérale
COLOBERT	Physiologie
AUBIN	Analyse numérique
BUCHWALTER	Mathématiques
BOUZON	Mathématiques C.S.U.
COSNIER	Psychophysiologie
Mle LAMOURE	Biologie végétale
PORTHAULT	Chimie C.S.U.
VALLET	Chimie macromoléculaire

MAITRE DE CONFERENCES ADJOINT

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

CONSEILLER ADMINISTRATIF

M. BURNET

SECRETAIRE PRINCIPAL HONORAIRE

M. ROUX

A MONSIEUR LE PROFESSEUR PRETTE

Correspondant de l'Académie des Sciences

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

En témoignage de mon profond respect et de ma vive gratitude.

A MONSIEUR S.J. TEICHNER

Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon

En témoignage de mon respect et de ma reconnaissance.

A MES PARENTS

En témoignage de toute mon affection et de toute ma reconnaissance.

A MES SOEURS

A MA FAMILLE

A TOUS MES AMIS

En témoignage de ma bien vive affection.

AVANT - PROPOS

Le travail que nous présentons dans ce mémoire a été effectué de 1963 à 1966 à l'Institut de Recherches sur la Catalyse.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur M. PRETTE, notre respectueux attachement et notre profonde reconnaissance pour la confiance qu'il nous a témoignée en nous accueillant dans ses Laboratoires et pour la bienveillante attention qu'il nous a toujours manifestée.

Nous sommes très heureux d'exprimer nos très sincères remerciements à Monsieur le Professeur S.J. TEICHNER qui a orienté et guidé nos recherches et nous a fait bénéficier de son expérience. Nous voulons souligner la part importante qui lui revient dans l'interprétation de nos résultats.

Nous adressons tous nos remerciements à Monsieur Y. TRAMBOUZE, Directeur de Recherches au C.N.R.S., pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de faire partie de notre jury de thèse.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel du Centre National de la Recherche Scientifique. Nous sommes heureux d'exprimer notre reconnaissance à son Directeur, Monsieur P. JACQUINOT.

Nous remercions le personnel des services de mesures de surfaces spécifiques, de mesures de la susceptibilité magnétique, des services d'analyse chimique, de diffraction X, de microscopie électronique et de spectroscopie de masse. Leur participation a été nécessaire à la réalisation de ce travail.

Nous sommes heureux de souligner tout ce que nous devons à nos camarades de laboratoire qui ont su créer un climat d'amicale sympathie. Puissent tous nos camarades de l'Institut de Recherches sur la Catalyse, trouver ici l'expression de notre profonde amitié.

Il nous est enfin agréable de souligner l'admiration que nous avons pour un si grand pays que la France à travers sa culture et l'amabilité de son peuple. L'accueil que nous avons reçu auprès d'un grand nombre de Français soit à l'École Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs, soit à l'Institut de Recherches sur la Catalyse, n'a pu que la faire croître. A tous nous exprimons nos très vifs et sincères remerciements.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATIERES PREMIERES	5
1 - Technique gravimétrique	5
2 - Mesure de la conductivité électrique des poudres	8
3 - Matières premières	11
DEUXIEME PARTIE :	
ETUDE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE DE : $2 \text{ NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$	
<u>Chapitre I</u> - Etude de l'hydroaluminate de nickel	13
1 - Préparation de l'hydroaluminate de nickel	13
2 - Mode préparatoire	13
3 - Analyse chimique et physico-chimique	14
4 - Structure et texture	14
5 - Test d'activité catalytique	15
6 - Conclusions	17
<u>Chapitre II</u> - Etude de la chimisorption des gaz purs CO , O_2 , CO_2	18
1 - Chimisorption de CO	19
2 - Chimisorption d' O_2	24
3 - Chimisorption de CO_2	28
4 - Conclusions	29
<u>Chapitre III</u> - Interaction des gaz adsorbés à la surface du solide	31
A - Etude de la séquence $\text{CO} - \text{O}_2 - \text{CO}$	32
B - Etude de la séquence $\text{CO}_2 - \text{O}_2 - \text{CO}$	33
C - Conclusions	35

	Pages
<u>Chapitre IV</u> - Etude de l'activité catalytique de $2 \text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ dans la réaction d'oxydation de CO	37
1 - Conditions expérimentales	39
2 - Etude cinétique de la réaction d'oxydation de CO	41
3 - Auto-inhibition de la réaction	54
a - Expériences successives avec régénération à 24°C sous pression réduite	54
b - Expériences effectuées en présence de $\text{CO}_2(\text{g})$	54
c - Action de CO_2 préalablement adsorbé	54
4 - Activité catalytique du catalyseur préalablement traité par les réactifs à la température de la réaction	59
a - Action de CO	59
b - Action de l'oxygène	59
5 - Action d' O_2 préalablement adsorbé à 250°C	60
6 - Action de l'oxygène initialement en excès dans le solide	64
7 - Influence de la température sur la vitesse de la réaction	66
8 - Conductivité du solide durant la réaction d'oxydation	69
9 - Mécanisme de la réaction d'oxydation	73
10 - Conclusions	74

TROISIEME PARTIE :

ACTIVITE CATALYTIQUE DE NiAl_2O_4 et de $\text{NiO} + \text{NiAl}_2\text{O}_4$

<u>Chapitre I</u> - Phase spinelle	77
1 - Préparation du spinelle NiAl_2O_4	78
2 - Test de l'activité catalytique du spinelle	79
3 - Conclusions	79
<u>Chapitre II</u> - Etude de la chimisorption de gaz purs : O_2 , CO et CO_2 sur le spinelle NiAl_2O_4	80
1 - Chimisorption de l'oxygène	80
2 - Chimisorption de CO	80
3 - Chimisorption de CO_2	84
4 - Conclusions	84

<u>Chapitre III</u> - Etude de la réaction d'oxydation de CO au contact de NiAl_2O_4	86
1 - Activité catalytique au cours des régénérations successives	86
2 - Ordre global de la réaction en fonction du temps	86
3 - Ordre global en fonction des concentrations	86
4 - Influence des pressions partielles des réactifs sur la vitesse de la réaction	90
5 - Influence de la pression de CO_2 sur la vitesse de . la réaction	97
6 - Influence de la température de la réaction sur la constante de vitesse : énergie d'activation	98
7 - Discussions des résultats cinétiques obtenus	98
8 - Conclusions	103
 <u>Chapitre IV</u> - Etude de l'activité catalytique du catalyseur de $\text{NiO} + \text{NiAl}_2\text{O}_4$	 105
Conclusions	108
 RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES	 110
 BIBLIOGRAPHIE	 119

I N T R O D U C T I O N

Il est reconnu depuis longtemps que les phénomènes de catalyse hétérogène sont étroitement liés aux phénomènes d'adsorption des gaz par les solides (^{1, 2}). De nombreuses difficultés ont été rencontrées dans l'étude des mécanismes réactionnels, car certaines étapes de la réaction se produisent en phase adsorbée et il est difficile de ce fait d'isoler les espèces intermédiaires.

La théorie du facteur géométrique (^{1, 3}) vérifiée dans quelques cas seulement, n'a pu être généralisée, ce qui a conduit à envisager un mécanisme électronique (^{4, 5, 6}) dont l'application aux oxydes semi-conducteurs est particulièrement intéressante (^{6, 7, 8, 9}).

L'idée d'un transfert électronique dans la chimisorption (⁵) a l'intérêt de mettre en évidence la relation entre la structure électronique du solide et la spécificité de l'adsorption et par suite celle de la catalyse. Or, la conductivité électrique est la propriété physique la plus directement liée à cette structure (^{8, 9}), ce qui explique le succès de la classification des catalyseurs de Roginsky (¹⁰) en conducteurs et isolants.

Les progrès récents de la physique du solide ont précisé la relation entre la structure électronique et la structure cristalline du solide et notamment la présence de défauts ou impuretés des réseaux. Des lois quantitatives doivent pouvoir exprimer des théories initialement qualitatives de l'adsorption et

de la catalyse. C'est ainsi que de nombreux exemples de relation, entre l'activité catalytique et la structure électronique de certains solides ont été mis en évidence (4, 8, 9, 11, 12, 13, 14).

La réaction de l'oxydation catalytique de l'oxyde de carbone a été étudiée sous différents aspects par de nombreux auteurs. Une revue générale de ces résultats a été donnée à plusieurs reprises (15, 16, 17).

Un classement des catalyseurs, basé sur leur activité dans l'oxydation de l'oxyde de carbone distingue trois groupes.

- Les oxydes semi-conducteurs du type P permettent à la réaction de se produire à des températures très faibles, généralement inférieures à 50 ° C. Les plus utilisés sont : CoO , Cu_2O , NiO et MnO_2 .

- Les semi-conducteurs du type n Fe_2O_3 , ZnO , TiO_2 , dont l'activité est plus faible, sont actifs dans le domaine de température compris entre 150 ° C et 400 ° C.

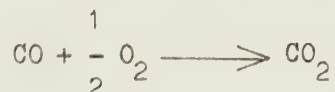
- Enfin, les isolants sont généralement encore moins actifs que les oxydes semi-conducteurs n et exigent des températures plus élevées que ces derniers.

Il se produit dans les deux premiers cas un transfert électronique entre les réactifs et la surface du catalyseur. Mais, si un transfert électronique permet d'expliquer la réaction, l'étude du catalyseur dopé, dont la conductivité électrique est, soit exaltée, soit abaissée, suivant la nature du dope, devrait conduire dans tous les cas où le dopage s'effectue selon le mécanisme de De Boer et Verwey (18, 19), à des résultats concordants. Or, différents auteurs (20, 21, 22)

arrivent à des résultats qui ne sont pas toujours en accord avec la théorie.

Mais la structure électronique n'est pas le seul paramètre qui intervient dans l'activité catalytique. La structure superficielle du solide peut avoir également une influence sur la chimisorption des réactifs et par suite sur l'activité catalytique.

Parmi les diverses réactions d'oxydation et de désoxydation catalytiques, l'oxydation de l'oxyde de carbone a été plus particulièrement examinée. Elle se fait selon l'équation :



Il nous a paru intéressant d'étudier la réaction précédente en présence des catalyseurs ($2\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$, NiAl_2O_4 et $\text{NiO} + \text{NiAl}_2\text{O}_4$) issus de la décomposition, à diverses températures, des hydroaluminates de nickel.

Il a été, également, tenté d'établir les différentes étapes du mécanisme de la réaction d'oxydation.

Le système binaire $\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ est largement utilisé dans les catalyses (²³, ²⁴, ²⁵, ²⁶). L'étude de l'influence des conditions d'obtention des catalyseurs sur leur structure poreuse et leur surface spécifique est d'un intérêt certain, car ces facteurs déterminent en grande partie les activités adsorbantes et catalytiques des catalyseurs (²³). A.M. Rubinstein (²⁴) a fait une étude assez complète des catalyseurs $\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ en relation avec leur composition et les conditions de leur traitement thermique. Dans un autre travail (²⁷), la composition des phases issues des préparations de $\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$, précipitées et calcinées dans diverses conditions est étudiée radiographiquement.

La première partie de ce mémoire décrit les techniques expérimentales et précise la nature des matières premières utilisées.

La deuxième partie est consacrée à l'étude de l'activité catalytique dans l'oxydation de CO, du catalyseur de composition $2\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$. Les études préliminaires suivantes sont notamment développées : structure et texture de l'hydroaluminat de nickel qui est la matière première de l'élaboration des catalyseurs, traitement d'activation de ce composé en vue du développement de l'activité catalytique dans l'oxydation de CO, chimisorption de CO, O_2 et CO_2 sur le solide $2\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$, interaction des gaz adsorbés à la surface du solide, étude cinétique de la réaction d'oxydation.

La troisième partie est consacrée à l'étude de l'activité catalytique dans la réaction d'oxydation de CO des catalyseurs spinelles NiAl_2O_4 et $\text{NiO} + \text{NiAl}_2\text{O}_4$ obtenus par calcination d'hydroaluminates de nickel à température élevée. Dans cette partie, sont étudiées, en particulier, la formation de la phase spinelle NiAl_2O_4 , la chimisorption de CO, O_2 et CO_2 sur NiAl_2O_4 et la cinétique de la réaction d'oxydation de CO au contact de NiAl_2O_4 et $\text{NiO} + \text{NiAl}_2\text{O}_4$.

P R E M I E R E P A R T I E

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATIERES PREMIERES

1 - TECHNIQUE GRAVIMETRIQUE

- APPAREILLAGE

L'ensemble de l'appareillage utilisé se compose de quatre parties.

a - Groupe de pompage

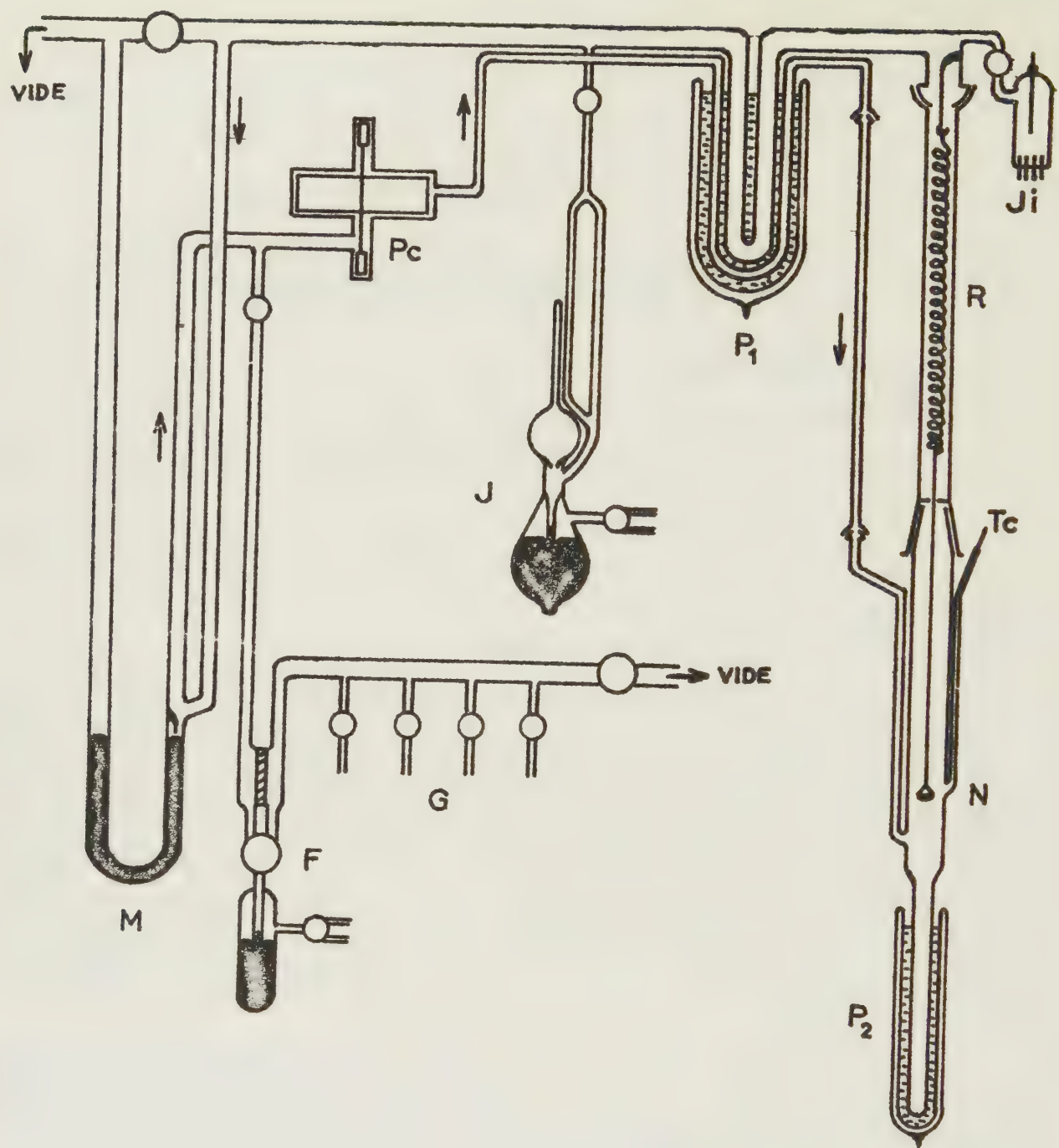
Le groupe de pompage est constitué d'une pompe à palettes associée à une pompe à diffusion de mercure fonctionnant en continu par l'intermédiaire d'un ballon servant de réserve de vide.

b - Balance et circuit réactionnel

La microbalance utilisée est celle à ressort de silice du type McBain ⁽²⁸⁾ dont la sensibilité est de 0,80 mg/mm (figure 1). L'enceinte à volume constant, constituant le circuit réactionnel, a été décrite par ailleurs de façon détaillée, notamment par Marcellini ⁽²⁹⁾ et Aigueperse ⁽³⁰⁾. Trois types d'appareils permettent la détermination précise de la pression depuis 10^{-6} torr jusqu'à la pression atmosphérique : une jauge à ionisation CSF EJ 1011 pour les pressions inférieures à 10^{-3} torr, une jauge de McLeod dans le domaine des pressions comprises entre 10^{-3} torr et 3 torrs et un manomètre à mercure pour les pressions supérieures à 3 torrs.

Le tube laboratoire contenant la nacelle porte-échantillon peut être placé, soit dans un four, soit dans un vase Dewar. La gamme de températures utilisables s'étend de -195 ° C à 1 000 ° C. Le four est alimenté par un montage électrique "tout ou peu". La régulation thermique et l'enregistrement de la température du four sont effectués à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel branché sur un potentiomètre régulateur Philips PR 2 200/A21. Un tel dispositif permet de maintenir la température constante à un quart de degré près.

Afin de mesurer avec précision et de contrôler la température de l'échantillon pendant l'introduction du mélange réactionnel et au cours de la



BALANCE MAC BAIN ET CIRCUIT REACTIONNEL

- F -- Valve de Fugassi
- G -- Stockage des gaz purs O_2 , CO et CO_2
- J -- Jauge de McLeod de précision : $\varnothing$ du capillaire - 5 mm.
- Ji -- Jauge d'ionisation du type Bayart-Alpert
- M -- Manomètre à mercure
- N -- Nacelle en pyrex
- Pc -- Pompe à circulation
- P₁ -- Piège recueillant les vapeurs de Hg
- P₂ -- Piège à azote liquide destiné à condenser CO_2 formé par la réaction
- R -- Ressort de silice ; sensibilité 0,8mg/mm
- T -- Thermo-couple Chromel-Alumel

réaction d'oxydation, le tube laboratoire a été modifié (figure 2).

La détermination précise de la température à l'intérieur même de la poudre du catalyseur n'autorise plus l'emploi du ressort de silice. La nacelle contenant l'échantillon est alors posée sur une grille en pyrex solidaire du tube laboratoire et la soudure chaude du thermocouple peut être plongée au sein du solide. Un rodage conique permet la mise en place du thermocouple et le déplacement dans une certaine mesure, de la soudure chaude dans toute la masse du catalyseur.

c - Dispositifs de stockage et d'introduction des gaz dans l'enceinte réactionnelle.

Des soupapes à mercure permettent de contrôler le débit du gaz des bouteilles métalliques (sous pression de 100 kg/cm^2 de grande pureté) et de limiter à une atmosphère la pression de remplissage des ballons soudés sur la rampe à gaz. Elles servent, également, de manomètres, lors de la préparation de mélanges gazeux de composition déterminée.

Une valve de Fugassi permet l'introduction lente des gaz dans l'enceinte réactionnelle.

2 - MESURE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DES FOUDRES

L'échantillon à étudier est placé dans une petite cavité en pyrex dont le fond est constitué par une électrode de platine. Solidaire d'une ampoule de verre, scellée après remplissage avec du mercure, jouant le rôle de lest, une seconde électrode de platine peut coulisser et venir s'appliquer sur la poudre à l'intérieur de la cavité en exerçant une pression constante égale à 1 kg f / cm^2 . Sur chacun des disques de platine sont soudés électriquement deux fils de chromel-alumel pouvant servir de thermocouples ou de conducteurs pour la mesure des résistances (figure 3). Celle-ci est effectuée au moyen d'un iso-R-mètre Lemouzy dans le domaine $5 \cdot 10^{-5} - 10^{14} \Omega$. La détermination du signe de l'effet Seebeck a été effectuée avec un picoampèremètre Lemouzy.

La cellule de mesure est branchée en parallèle avec la microbalance McBain sur l'enceinte réactionnelle décrite précédemment. Ce montage a l'avantage de permettre d'effectuer des mesures simultanées de la variation de poids de l'échantillon et de sa résistance électrique lors de la chimisorption d'un gaz.

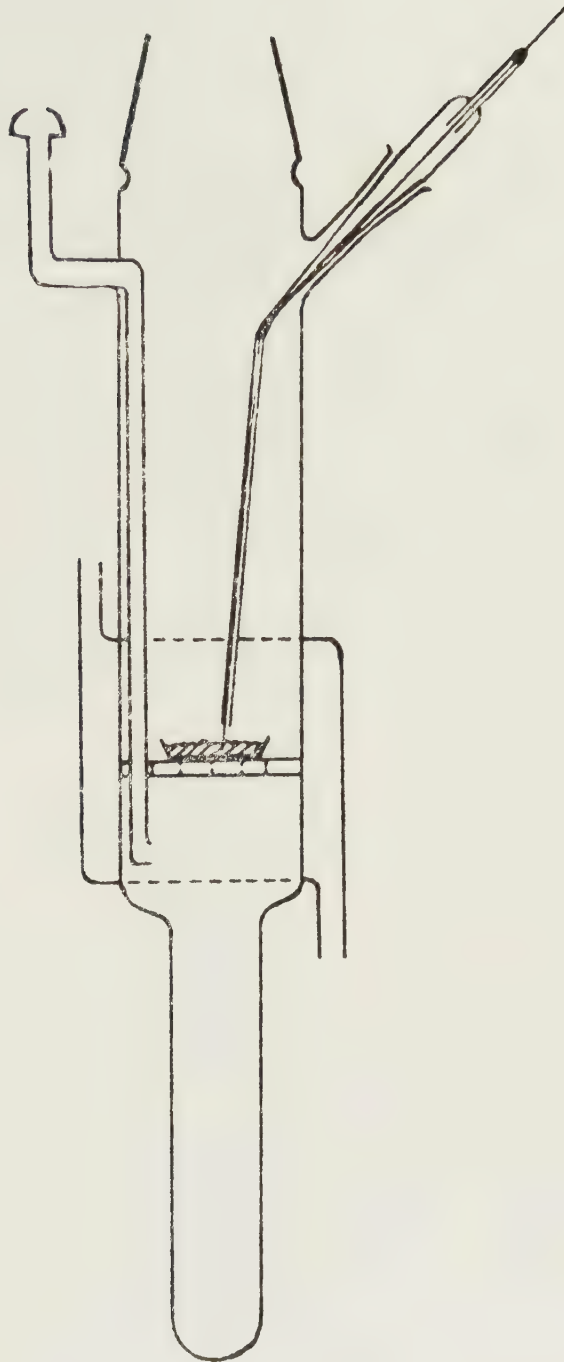


FIG. 2

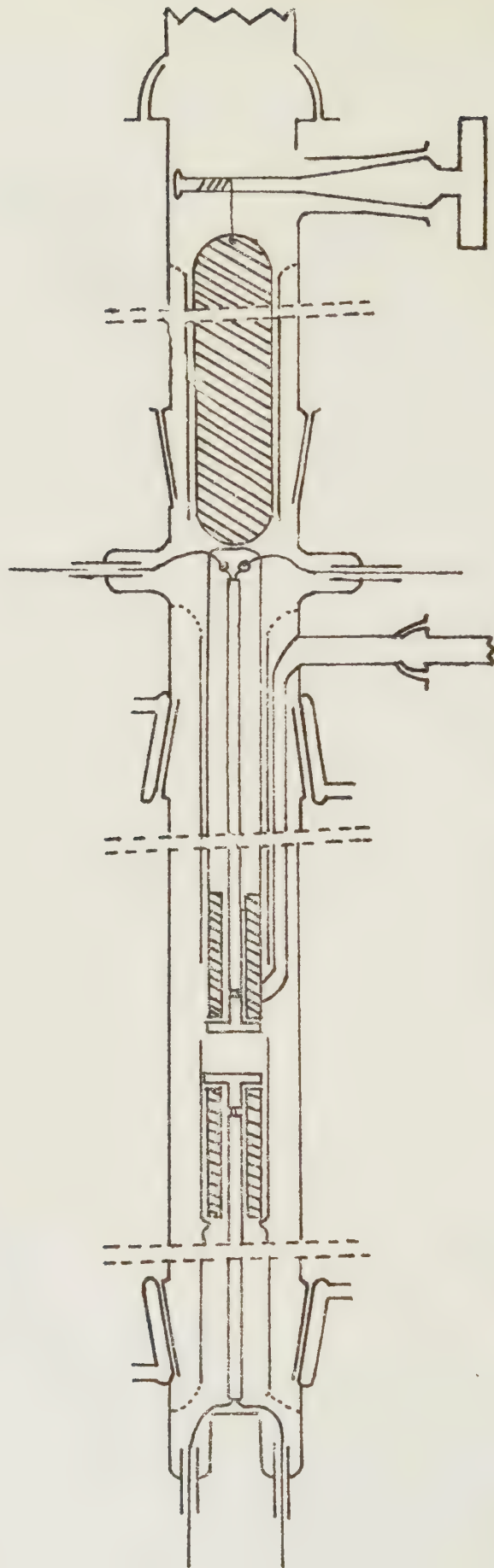


Figure 3

3 - MATIERES PREMIERES

a - Réactifs gazeux

Les gaz utilisés ont été fournis par la Société l'Air Liquide en bouteilles métalliques d'un litre sous une pression de 100 atmosphères. Nous avons vérifié, au spectographe le degré de pureté annoncé par le fournisseur.

O_2 : 99,98 % - CO : 99,50 % - CO_2 : 99,99 %

b - Réactifs solides et liquides

Les réactifs que nous avons utilisés dans la préparation de l'hydroaluminate de nickel, sont des nitrates de nickel et d'aluminium (Merck) et l'ammoniaque (R. P.).

D E U X I E M E P A R T I E

ETUDE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE DE $2\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$

C H A P I T R E I

ETUDE DE L'HYDROALUMINATE DE NICKEL : STRUCTURE, TEXTURE ET TEST D'ACTIVITE CATALYTIQUE

1 - PREPARATION DE L'HYDROALUMINATE DE NICKEL

La synthèse des composés phylliteux hydratés, tels que l'hydroaluminat et l'hydrosilicat de nickel a été décrite par Madame Longuet-Escard ⁽³¹⁾ qui a, également, précisé les conditions nécessaires à leur obtention. D'une part, les oxydes constituant les réactifs de départ doivent se trouver à l'état hydraté, d'autre part, au moins un de ces hydroxydes doit posséder une structure feuilletée. C'est ainsi qu'une série d'hydroaluminates de nickel a été préparée en coprécipitant par la soude des hydroxydes d'aluminium et de nickel à partir d'un mélange de sels dissous de ces métaux. Teichner, Imelik et Merlin ⁽³²⁾ ont étudié la préparation et quelques propriétés d'un hydroaluminat de nickel précipité à partir d'une solution de nitrate d'aluminium et de nitrate de nickel par l'ammoniaque. L'utilisation de l'ammoniaque à la place de la soude a été préconisée antérieurement ⁽³³⁾ en vue de la préparation de l'hydroxyde de nickel. Madame Longuet-Escard ⁽³¹⁾ a constaté que le composé préparé en présence d'ammoniaque possède une organisation particulière par rapport à celle du solide préparé en présence de soude.

2 - MODE OPERATOIRE

Le procédé de préparation mis en oeuvre repose sur la solubilité dans l'ammoniaque de l'hydroxyde de nickel fraîchement précipité, et sur celle très partielle de l'hydroxyde d'aluminium.

35 cm³ de solution de Al (NO₃) contenant 10,7 g d'Al par litre sont dilués dans 1 400 cm³ d'eau bidistillée. La solution est additionnée de 300 cm³ d'ammoniaque concentrée (10M). 39,2 cm³ de solution de Ni (NO₃)₂ contenant 21,2 g de Ni par litre sont alors ajoutés à la solution ammoniacale précédente. La liqueur bleue obtenue est ensuite débarrassée de l'ammoniaque par chauffage au bain marie et entraînement à la vapeur d'eau, jusqu'à réaction négative au papier indi-

cateur jaune-brillant. Le précipité bleu-vert pulvérulent, formé au cours de cette opération, est lavé à l'eau bidistillée jusqu'à réaction négative au réactif de Nessler (absence de NH_4^+) et au sulfate ferreux (absence de NO_3^-). Il est ensuite séché à l'étuve, à 60°C et placé en atmosphère de taux d'humidité constant (dessiccateur). Sa composition est alors : 2NiO , Al_2O_3 , $8,21 \text{H}_2\text{O}$

3 - ANALYSE CHIMIQUE ET PHYSICO-CHIMIQUE

Le nickel a été dosé par électrolyse et par dosage gravimétrique avec la diméthylglyoxime. La quantité d'aluminium a été déterminée par la méthode classique d'insolubilisation par l'ammoniaque. L'eau est dosée par calcination du solide à 900°C .

L'analyse aux rayons X a révélé qu'il n'existe aucune trace d'hydroxyde de nickel et d'hydroxyde d'aluminium dans le solide. Les raies d'hydroaluminate de nickel sont comprises entre $7,55 \text{ \AA}$ et $1,29 \text{ \AA}$: quelques raies étrangères sont également présentes.

Les résultats d'analyse ont montré que l'hydroaluminate de nickel ainsi obtenu contient 37 % d'eau et le rapport $\text{Ni}^{2+} / \text{Al}^{3+}$ est égal à l'unité. La composition chimique de cet hydroaluminate peut alors être représentée par la formule Al_2O_3 , 2NiO , $8,21\text{H}_2\text{O}$.

4 - ETUDE STRUCTURALE ET TEXTURALE DE Al_2O_3 , 2NiO , $8,21\text{H}_2\text{O}$

Comme l'a indiqué Teichner ⁽³⁴⁾ les traitements isothermes sous vide jusqu'à poids constant permettent souvent de distinguer, dans un composé minéral hydraté, l'eau d'adsorption de l'eau de constitution. La thermogravimétrie sous vide (10^{-6} torr) a été effectuée entre 20 et 450°C par paliers de température constante. Il faut remarquer que la perte totale d'eau obtenue par traitement sous vide à 450°C est identique à celle produite par calcination à l'air à 900°C . La plupart des échantillons chauffés aux diverses températures sous vide (10^{-6} torr) ont été examinés aux rayons X.

Il a été constaté que l'hydroaluminate de nickel (bleu-vert) est stable jusqu'à 178°C sous vide (10^{-6} torr) mais il se décompose entièrement à 250°C sous vide (10^{-6} torr) en oxyde de nickel divisé et alumine amorphe.

La mesure des surfaces spécifiques des échantillons a été effectuée

par la méthode B. E. T. au moyen de l'adsorption d'azote à la température de l'azote liquide (tableau I).

Tableau I

T°C de traitement sous vide (10^{-6} torr)	24	100	150	200	250	300	350	400	450
Surface spécifique m^2/g	35	39	58	116	254	275	282	326	365

La figure 4 montre la courbe de désydratation de l'hydroaluminate de nickel sous vide en fonction de la température. Cette courbe présente une discontinuité entre 120 ° C et 160 ° C, ce qui permet de distinguer deux sortes d'eau dans le solide :

- l'eau d'adsorption qui s'élimine entre la température ambiante et 120 ° C,

- l'eau de constitution qui s'élimine entre 160 et 450 ° C. Cette dernière provient probablement de groupements hydroxyles appartenant au réseau cristallin, et directement liés aux atomes métalliques (³⁵). Il est donc possible d'attribuer à l'hydroaluminate de nickel la formule $Al_2O_3 - 2NiO - 4,2H_2O$.

5 - TRAITEMENT D'ACTIVATION DE L'HYDROALUMINATE DE NICKEL EN VUE DU DEVELOPPEMENT DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE DANS L'OXYDATION DE CO

Le traitement d'activation du solide a été effectué dans tous les cas sous vide (10^{-6} torr) pendant 36 heures. Ce temps est nécessaire pour arriver au poids constant.

Après activation à 150 ° C, le solide obtenu est vert et contient encore 4,35 moles d'eau. La réaction d'oxydation de CO n'est pas possible entre 20 ° C et 150 ° C. L'hydroaluminate de nickel non décomposé n'est donc pas actif en catalyse.

Après activation à 178 ° C, le solide obtenu est vert et contient encore 3,45 moles d'eau. La réaction n'est pas possible à des températures inférieures à 178 ° C, mais elle a lieu à cette dernière température de façon très

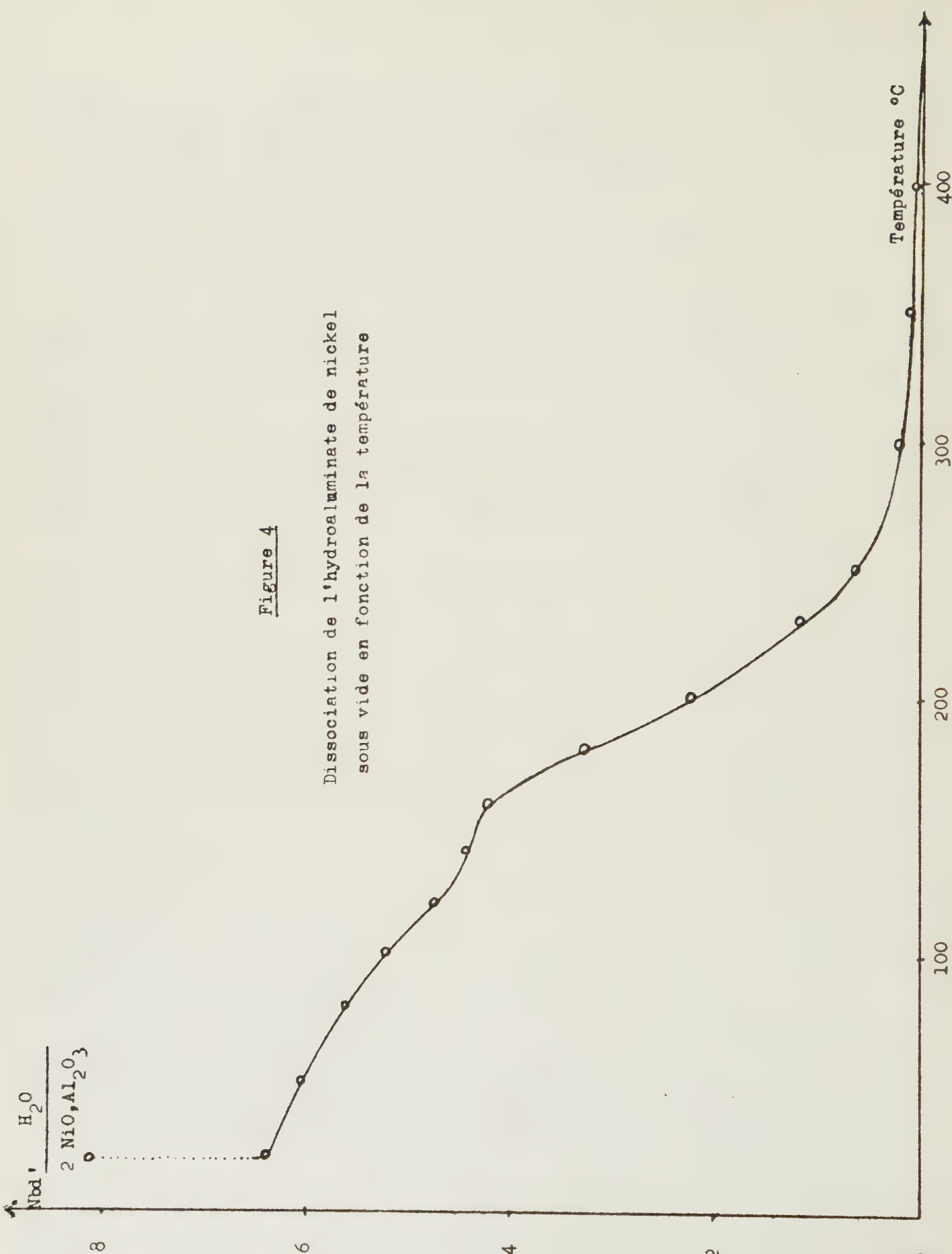


Figure 4

Dissociation de l'hydroaluminat de nickel
sous vide en fonction de la température

lente (taux de réaction 8 % après deux heures).

Après activation à 200 ° C, le solide est légèrement gris et contient 2,2 moles d'eau. La réaction n'est pas possible à des températures inférieures à 178 ° C, mais elle a lieu à cette température de façon lente (taux de réaction 36 % après deux heures). A 200 ° C, le taux de réaction est de 50 % après deux heures.

Après activation à 250 ° C, le solide est gris et contient 0,6 mole d'eau. La réaction se produit aisément à la température ambiante (24°C) (taux de réaction 100 % après 220 minutes). L'activité catalytique est donc liée à l'apparition de la phase binaire $2\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$.

Dans toutes les études de chimisorption et de cinétique réactionnelle seul est utilisé le mélange binaire $2\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$, obtenu par la décomposition de l'hydroaluminate de nickel à 250 ° C sous vide (10^{-6} torr) pendant 36 heures.

5 - CONCLUSIONS

L'hydroaluminate de nickel, bleu-vert, dont le rapport ionique $\text{Ni}^{2+} / \text{Al}^{3+}$ est égal à l'unité, a été préparé par la méthode de coprécipitation à partir d'une solution des nitrates de Ni et d'Al en présence d'ammoniaque. Le nombre de molécules d'eau de constitution que la thermogravimétrie sous vide a conduit à attribuer à l'hydroaluminate de nickel est de $4,2\text{H}_2\text{O} / 2\text{NiO}, \text{Al}_2\text{O}_3$. L'hydroaluminate est stable sous vide (10^{-6} torr) jusqu'à la température de 178°C. A 250°C sous vide, il est entièrement décomposé en NiO divisé et Al_2O_3 hydraté amorphe. L'hydroaluminate de nickel n'est actif pour la réaction d'oxydation de CO que lorsqu'il est décomposé en NiO et Al_2O_3 . Le mélange binaire $2\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ issu de la décomposition de l'hydroaluminate de nickel à 250°C sous vide, est actif pour l'oxydation de l'oxyde de carbone à la température ambiante.

CHAPITRE II

ETUDE DE LA CHIMISORPTION DES GAZ PURS CO, O₂ ET CO₂

Les réactions chimiques réalisées au contact de catalyseurs solides se produisent par l'intermédiaire d'au moins un des réactifs adsorbé à la surface de ceux-ci. Certaines liaisons de valence de la molécule gazeuse sont rompues ou modifiées par des liaisons avec la surface de l'adsorbant. Il se produit ainsi une réaction chimique donnant naissance à un composé bidimensionnel. Elle porte le nom de chimisorption.

L'adsorption et la désorption des gaz sont aisément déterminées soit par pesée directe de la quantité de gaz fixé par l'adsorbant ou de manière indirecte par la variation de volume ou de pression du gaz libre. Il est aussi possible de mesurer dans un calorimètre approprié, la quantité de chaleur libérée par ces phénomènes.

L'étude de la chimisorption des gaz de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone par le solide issu de la décomposition de l'hydroaluminat présente un grand intérêt pour la détermination du mécanisme de la réaction catalysée.

Les quantités des différents gaz (CO, O₂ et CO₂) chimisorbés à 24°C sous une pression de 12 torrs sont indiquées dans le tableau II où figurent également les conductivités électriques correspondantes du solide. Tous les gaz sont entièrement désorbés après la mise sous vide (10^{-6} torr) de l'échantillon à 250°C mais une fraction seulement se désorbe après la mise sous vide à 24°C.

TABLEAU II

Traitement du Catalyseur	Quantité de gaz chimisorbé cm ³ /g	Conductivité (Ω cm) ⁻¹
2NiO + Al ₂ O ₃ frais	0	4 x 10 ⁻⁹
Adsorption	10,40	4,5 x 10 ⁻¹²
+ CO		
Désorption	6	4,5 x 10 ⁻¹²
2NiO + Al ₂ O ₃ frais	0	4 x 10 ⁻⁹
Adsorption	0,90	4 x 10 ⁻⁹
+ O ₂		
Désorption	0,80	4 x 10 ⁻⁹
2NiO + Al ₂ O ₃ frais	0	4 x 10 ⁻⁹
Adsorption	11,40	4 x 10 ⁻⁹
+ CO ₂		
Désorption	10,41	4 x 10 ⁻⁹

1 - CHIMISORPTION DE L'OXYDE DE CARBONE

Le solide 2NiO + Al₂O₃ fraîchement préparé selon le procédé décrit précédemment, de couleur grise, est un semi-conducteur du type p. Il présente à 24°C une conductivité électrique de 4 x 10⁻⁹ (Ω cm)⁻¹. A la température ambiante (24°C) sous une pression de 12 torrs, le solide chimisorbé en deux minutes 50 % de la quantité totale de CO fixée à l'équilibre. Simultanément, la conductivité du solide décroît jusqu'à 4 x 10⁻¹⁰ (Ω cm)⁻¹. La quantité de CO adsorbée à l'équilibre n'est atteinte qu'au bout de 24 heures (10,4 cm³/g) et la valeur limite de la conductivité est de 4,5 x 10⁻¹² (Ω cm)⁻¹ (tableau II). Aucune trace de gaz carbonique n'est détectée dans le piège à azote liquide. Par la mise sous vide (10⁻⁶ torr) de l'échantillon à la température ambiante, 42 % environ du volume total d'oxyde de carbone adsorbé à

l'équilibre sont désorbés, tandis que la conductivité du solide ne varie pas. Une faible quantité de gaz carbonique ($0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$) est condensée dans le piège à azote liquide. La désorption à 250°C sous vide (10^{-6} torr) régénère le solide avec une perte de masse de $1,57 \text{ mg/g}$ par rapport à la masse initiale du catalyseur fraîchement préparé. La quantité totale de CO_2 condensé dans le piège à azote liquide lors de la désorption sous vide à 24°C et à 250°C est de $2,2 \text{ cm}^3/\text{g}$. La perte de masse précédente traduit une perte d'oxygène correspondant à la quantité de gaz carbonique ($2,2 \text{ cm}^3/\text{g}$) condensé dans le piège à azote liquide. La pression de 12 torrs de CO semble être presque suffisante pour saturer la surface du solide, car la quantité de ce gaz fixée sous une pression de 30 torrs est du même ordre de grandeur ($11,5 \text{ cm}^3/\text{g}$) que celle fixée sous une pression de 12 torrs.

La diminution de la conductivité électrique du solide et la perte de masse parallèle après chaque traitement par CO suivi par une évacuation à 250°C , s'accroissant avec l'augmentation de la température de ce traitement. Une bonne correspondance est toujours observée entre la perte de masse traduisant une perte d'oxygène et la quantité de CO_2 condensé dans le piège à azote liquide après la désorption à 250°C sous vide.

Le tableau III indique les quantités de CO chimisorbé sous 12 torrs à des températures comprises entre 24°C et 120°C , les conductivités électriques correspondantes du solide, les quantités de CO_2 récupéré dans le piège à azote liquide après évacuation à 250°C (10^{-6} torr) ainsi que les pertes de masse déterminées à partir de la différence entre le poids de l'échantillon fraîchement préparé sous vide et celui de l'échantillon traité par CO et régénéré à 250°C sous vide.

Le solide fraîchement préparé qui est gris devient jaune en présence de CO à 120°C . Le solide traité par CO à cette dernière température est encore un semi-conducteur du type p et ne contient pas de Ni métallique (l'échantillon n'est pas attiré par un aimant). Par contre, le solide traité par CO (12 torrs) à 140°C est légèrement gris et contient du Ni métallique (l'échantillon est attiré par un aimant). Il en résulte que le catalyseur fraîchement préparé contient initialement de l'oxygène excédentaire responsable d'une conductivité électrique accrue et que cet oxygène est transformé totalement en CO_2 par traitement par CO à

120°C. Mais à des températures supérieures à 120°C, le CO commence à réagir avec l'oxygène réticulaire du solide. La perte de masse de 4,70 mg/g enregistrée après le traitement par CO à 120°C et l'évacuation à 250°C (10^{-6} torr), correspond à la quantité totale d'oxygène initialement en excès. Cette quantité correspond à 0,0382 atome d'oxygène pour une mole de NiO.

TABLEAU III

Traitement du solide fraîchement préparé par CO	T (C°)	Quantité de CO chimisor- bé (cm^3/g)	Conducti- vité ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹	Perte de masse (mg/g)	Quantité de CO_2 (cm^3/g)
2NiO + Al ₂ O ₃ frais		0	4×10^{-9}		
Adsorption	24	10,40	$4,5 \times 10^{-12}$	1,57	2,2
+ CO					
Désorption		6,00	$4,5 \times 10^{-12}$		
2NiO + Al ₂ O ₃ frais		0	$3,5 \times 10^{-8}$		
Adsorption	80	7,64	$< 10^{-13}$	2,43	3,4
+ CO					
Désorption		5,43	$< 10^{-13}$		
2NiO + Al ₂ O ₃ frais		0	10^{-7}		
Adsorption	100	6,00	$< 10^{-14}$	3,00	4,2
+ CO					
Désorption		4,80	$< 10^{-14}$		
2NiO + Al ₂ O ₃ frais		0	3×10^{-7}		
Adsorption	120	4,58	$< 10^{-13}$	4,70	6,6
+ CO					
Désorption		3,1	$< 10^{-13}$		

Cet oxygène excédentaire est fixé sous forme probablement ionique $O_{(ads)}^-$ à la surface de NiO. Comme la surface du solide est vraisemblablement hétérogène et comme la chaleur d'adsorption de l'oxygène dépend du taux de recouvrement de la surface (³⁶), cet oxygène ($O_{(ads)}^-$) peut être enlevé de façon plus complète lorsque la température pour la fixation de CO s'élève (tableau III), selon l'équation :

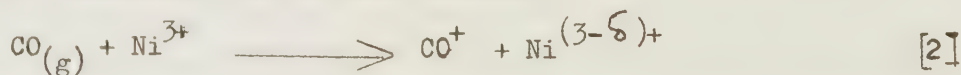


En principe, l'extraction de l'oxygène d'un composé stoechiométrique conduit à un excès de métal qui doit être considéré comme un excès de cations associés à des électrons quasi libres (³⁷). Les deux possibilités peuvent alors être envisagées :

- 1 - L'excès de cations occupe les emplacements interstitiels (cas de ZnO).
- 2 - L'excès de cations provient en fait de lacunes d'anions (cas de UO_2).

Les défauts de structure se produisent de préférence aux noeuds du réseau qui sont occupés par les ions dont le rayon est le plus petit, la valence la plus faible et qui possèdent la plus faible déformabilité (³⁸). Dans le cas de NiO, étudié dans ce travail, les résultats obtenus (absence de Ni métallique et semi-conductivité de type p) montrent que les possibilités 1 et 2 ne se présentent pas après l'extraction de l'oxygène du solide par l'oxyde de carbone. Ainsi l'oxyde de nickel dans le solide fraîchement préparé n'est pas stoechiométrique et contient un excès d'oxygène.

L'oxyde de carbone est un donneur d'électrons (³⁹). Le transfert des électrons cédés par l'oxyde de carbone s'effectue sans doute dans la bande 3d incomplète des ions nickel (⁴⁰). Selon STONE (^{41,42}), l'adsorption de CO sur les sites cationiques de NiO s'exprimerait de la façon suivante :



Le transfert électronique partiel ou total ($\zeta \leq 1$) entre l'oxyde de carbone et l'ion Ni^{3+} conduit à la diminution du nombre de trous positifs (Ni^{3+})

et par suite à la diminution de la conductivité électrique du solide en admettant que la mobilité des charges positives ne varie pas. Par conséquent, il est logique de penser que la diminution de la conductivité électrique du solide en présence de l'oxyde de carbone pourrait être due simultanément aux réactions [1] et [2]. Si le Co^+ se désorbait entièrement et si le $\text{CO}_{(\text{ads})}$ ne réagissait avec O^- au terme de l'évacuation à 250°C (10^{-6} torr), la conductivité du solide mesurée initialement à 24°C en présence de CO, devrait augmenter après la mise sous vide (10^{-6} torr) à 24°C puis à 250°C . Il a été constaté que la conductivité du solide diminuée par action de CO, reste constante au cours du traitement thermique sous pression réduite. Comme la conductivité électrique du solide à 24°C en présence de CO (tableau I), est la même qu'après la désorption à 250°C sous vide (10^{-6} torr) et comme une certaine quantité de CO_2 ($0,2\text{ cm}^3/\text{g}$) est recueillie dans le piège à azote liquide après la mise de l'échantillon sous vide (10^{-6} torr) à 24°C , il semblerait que la réaction [1] soit responsable de la diminution de la conductivité du solide au cours du traitement par CO. Si le gaz carbonique ne se formait pas à la température ambiante selon la réaction [1], mais seulement au terme de l'évacuation à 250°C (10^{-6} torr), la diminution de la conductivité du solide en présence de CO à 24°C serait due à la réaction [2]. Dans ces conditions, l'admission de l'oxygène à 24°C sur un solide préalablement traité par CO à 24°C devrait conduire à une augmentation de la conductivité de $4,5 \times 10^{-12}$ ($\Omega\text{ cm}$) $^{-1}$ jusqu'à au moins la valeur initiale (4×10^{-9} ($\Omega\text{ cm}$) $^{-1}$) par suite de la formation du complexe $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ (chapitre III). Mais dans le chapitre III (séquence $\text{CO} - \text{O}_2 - \text{CO}$), il a été constaté que la conductivité électrique du solide traité successivement par CO et O_2 est de $3,3 \times 10^{-10}$ ($\Omega\text{ cm}$) $^{-1}$. Il en résulte que le catalyseur contient initialement de l'oxygène excédentaire responsable d'une conductivité électrique accrue et que cet oxygène est partiellement transformé en CO_2 par traitement par CO à 24°C .

La formation de $2,2\text{ cm}^3/\text{g}$ de CO_2 par suite du traitement du solide par CO à 24°C correspond à une perte de masse du catalyseur de $1,57\text{ mg/g}$ après désorption à 250°C sous vide et traduit un excès initial d'oxygène de 0,0128 atome pour une mole de NiO. Comme $0,2\text{ cm}^3/\text{g}$ de CO_2 formé se désorbe à 24°C sous vide, donc, d'après le tableau II, $4\text{ cm}^3/\text{g}$ de CO adsorbés irréversiblement sont probablement fixés par une liaison covalente ⁽⁴⁰⁾ sur les ions nickel.

2 - CHIMISORPTION DE L'OXYGENE

A la température ambiante (24°C) sous une pression de 12 torrs, l'oxygène s'adsorbe en très faible quantité sur le catalyseur fraîchement préparé mais la conductivité électrique du solide ne varie pas (tableau II). Sous une pression plus forte la quantité d' O_2 adsorbée à l'équilibre est plus grande. En effet, les quantités d' O_2 adsorbées à l'équilibre sont respectivement de $0,9 \text{ cm}^3/\text{g}$ sous une pression de 12 torrs et de $5 \text{ cm}^3/\text{g}$ sous une pression de 30 torrs, alors que les quantités d'oxygène adsorbées irréversiblement (restant après désorption à 24°C) sont du même ordre de grandeur ($0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$). Seule donc l'adsorption réversible de l'oxygène, c'est-à-dire la forme faible de chimisorption telle que l'a définie VOLKENSTEIN ⁽⁶⁾, est très sensible à une forte augmentation de la pression.

La quantité d'oxyde de carbone adsorbée irréversiblement à 24°C ($5,1 \text{ cm}^3/\text{g}$) sur un solide préalablement traité par 12 torrs d'oxygène à la même température ($0,8 \text{ cm}^3 \text{ d}'\text{O}_2/\text{g}$), est inférieure à celle adsorbée sur un catalyseur fraîchement préparé ($6 \text{ cm}^3/\text{g}$), tandis que la quantité de gaz carbonique désorbée à 250°C sous vide, formé dans les deux cas est la même. Ceci montre que l'oxyde de carbone et l'oxygène s'adsorbent sur les mêmes sites en se concurrençant et que l'oxygène préalablement adsorbé ne peut pas réagir à 24°C avec l'oxyde de carbone venant de la phase gazeuse pour donner du gaz carbonique.

Le catalyseur traité par l'oxygène à 250°C sous une pression de 160 torrs et mis sous vide (10^{-6} torr) à 24°C garde à l'état chimisorbé $3,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ de l'oxygène et présente une conductivité de $1,3 \times 10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Si cependant l'oxygène est évacué à 250°C et non plus à 24°C , la conductivité du solide est de $5,2 \times 10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ à 24°C , donc du même ordre de grandeur que la conductivité initiale (tableau II). L'adsorption et la désorption de l'oxygène à 250°C sont donc réversibles comme ceci a été du reste vérifié à la balance McBain. Puisque le solide fraîchement préparé contient initialement un excès d'oxygène et comme la fixation de $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$ de ce gaz à 24°C se fait sans échange électronique (tableau II), il semble que les sites actifs à cette température soient déjà occupés en majeure partie par l'oxygène. Les sites moins actifs n'adsorbent ce gaz qu'à 250°C ($3,5 \text{ cm}^3/\text{g}$).

Le catalyseur préalablement traité par CO à 120°C, puis régénéré à 250°C sous vide (10^{-6} torr), donc privé d'oxygène excédentaire, (4,7 mg/g ou bien $3,28 \text{ cm}^3/\text{g}$ d'oxygène en excès ce qui correspond à 0,0382 atome d'oxygène pour une mole de NiO), et ensuite refroidi à 24°C présente une conductivité inférieure à la limite des mesures de l'appareil ($10^{-14} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Lorsque le même échantillon est mis sous l'oxygène (12 torrs) à 24°C, $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ de ce gaz se chimisorbe irréversiblement, mais la conductivité du solide reste très faible ($5 \times 10^{-13} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Comme la conductivité du solide privé d'oxygène excédentaire demeure très faible sous l'oxygène et comme la reprise de ce gaz ($1 \text{ cm}^3/\text{g}$) est du même ordre de grandeur que la quantité adsorbée irréversiblement sans transfert électronique ($0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$) sur un catalyseur fraîchement préparé (c'est-à-dire sur les sites initialement libres), il semblerait que les sites rendus libres par l'action de CO à 120°C et la désorption à 250°C sous vide ne puissent fixer à 24°C l'oxygène venant de la phase gazeuse avec transfert électronique.

Lorsque le même solide privé d'oxygène excédentaire (4,70 mg/g ou bien $3,28 \text{ cm}^3$) par l'action de CO à 120°C est traité par l'oxygène à 250°C sous une pression de 160 torrs et mis sous vide à 24°C, $4 \text{ cm}^3/\text{g}$ de ce gaz se chimisorbent irréversiblement. Cette quantité est égale à la somme de la quantité d'oxygène excédentaire ($3,28 \text{ cm}^3/\text{g}$) dont le solide a été privé par l'action de CO à 120°C et de celle qui peut s'adsorber à 24°C ($0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$) sur un solide fraîchement préparé. Le traitement par l'oxygène à 250°C suivi d'une désorption à 24°C restitue donc au catalyseur tout l'oxygène excédentaire dont celui-ci a été privé par le traitement par CO à 120°C. Le solide ainsi traité présente à 24°C une conductivité de $10^{-9} \text{ (} \Omega \text{ cm) }^{-1}$, donc du même ordre de grandeur que la conductivité initiale (tableau II). Si cependant le gaz est évacué à 250°C et non plus à 24°C, la conductivité du solide mesurée à 24°C est inférieure à la limite des mesures de l'appareil.

L'adsorption et la désorption de l'oxygène à 250°C sur un catalyseur préalablement traité par CO à 120°C, donc privé d'oxygène excédentaire, sont donc réversibles comme ceci du reste a été vérifié à la balance McBain, ce qui montre que les sites actifs libérés par CO de l'oxygène excédentaire, adsorbent ensuite l'oxygène venant de la phase gazeuse à 250°C d'une manière exclusivement

réversible. Il semble donc que cet oxygène fixé à 250°C soit probablement lié par une liaison moins forte que celle par laquelle est fixé l'oxygène qui reste initialement en excès dans le solide, après décomposition de l'hydroaluminat de nickel à 250°C sous vide. Ceci est probablement dû à la désactivation du solide en présence de l'oxygène à 250°C. Une confirmation de cette hypothèse est donnée dans le chapitre IV, paragraphe 5.

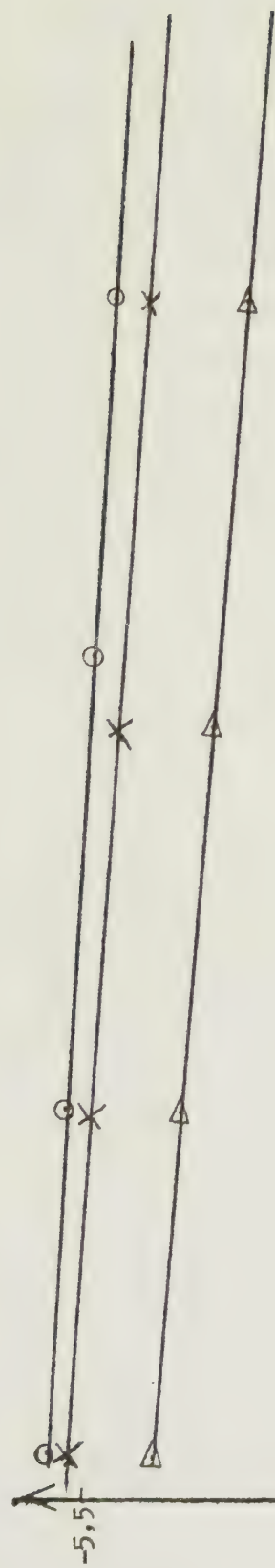
Le tableau IV résume les valeurs de la conductivité électrique mesurée à 24°C et les énergies apparentes d'activation de la conductivité (E_a) sous vide et en présence d'oxygène entre 175°C et 250°C, du solide fraîchement préparé et de celui préalablement traité par CO à 120°C, donc privé d'oxygène excédentaire (figure 5). Le domaine de température de 175°C à 250°C a été choisi, car le solide préalablement traité par CO présente au-dessous de 175°C une conductivité électrique inférieure à la limite de mesure de l'appareil.

TABLEAU IV

Echantillon	Conductivité ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹ à 24°C sous vide	Conductivité ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹ à 24°C en présence d'O ₂	E en kcal/mole E_a sous vide entre 175°C - 250°C	E en kcal/mole E_a en présence d'O ₂ entre 175°C - 250°C
Catalyseur frais	4×10^{-9}	4×10^{-9}	8,8	7,2
Catalyseur préalablement traité par CO à 120°C	$< 10^{-14}$	5×10^{-13}	23	9,8

Les énergies apparentes d'activation de conductivité sous vide (8,8 kcal/mole) et en présence d'oxygène (7,2 kcal/mole) du catalyseur fraîchement préparé sont du même ordre de grandeur. Seule l'énergie apparente d'activation de conductivité sous vide du solide préalablement traité par CO à 120°C, est environ trois fois plus grande (23 kcal/mole) (tableau IV). Ces valeurs de l'énergie d'activation de conductivité sont comparables à celles obtenues pour l'oxyde de nickel

$\log \sigma^- : \sigma^- \text{ en } \Omega^{-1} \text{ en } \sigma_m^{-1}$



○ Catalyseur frais (en présence d' O_2)

× Catalyseur frais (sous vide)

△ Catalyseur traité par CO (en présence d' O_2)

□ Catalyseur traité par CO (sous vide)

Figure 5



préparé selon la méthode de MERLIN et TEICHNER ⁽³³⁾ qui sont respectivement de 6,2 kcal/mole en présence d'oxygène et de 25 kcal/mole sous vide dans le même domaine de température ⁽⁴³⁾. MORRISON ⁽⁴⁴⁾, a montré que la conductivité électrique d'un solide semi-conducteur à l'état finement divisé est fortement influencée par l'état de sa surface. Il semble que dans le mélange $2\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$, l'oxyde de nickel soit seul responsable de la conductivité électrique superficielle du solide.

Toute la variation de cette conductivité au cours d'une adsorption ou de la réaction doit être attribuée à une interaction entre une espèce gazeuse et NiO.

Comme les énergies apparentes d'activation de conductivité sous vide sont de 25 kcal/mole pour NiO pur fraîchement préparé et de 8,8 kcal/mole pour $2\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ fraîchement préparé et comme pour que $2\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ présente sous vide une énergie apparente d'activation de conductivité du même ordre de grandeur que NiO pur, il faut le traiter par CO afin d'enlever l'oxygène excédentaire, il semble donc que le NiO du mélange soit proche de la stoechiométrie lorsque le solide est traité par CO et que lorsque le mélange est fraîchement préparé, le NiO contienne un excès d'oxygène.

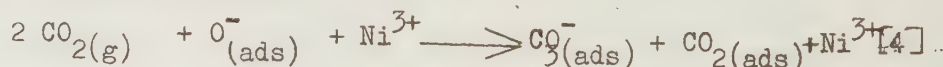
3 - CHIMISORPTION DU GAZ CARBONIQUE

A la température ambiante (24°C) sous une pression de 12 torrs, le catalyseur fraîchement préparé chimisorbe en trois minutes 75 % de la quantité totale du CO_2 fixé à l'équilibre (11,40 cm³/g)(tableau II). Par la mise sous vide (10⁻⁶ torr) de l'échantillon à 24°C, 8 % environ du volume total de CO_2 adsorbé à saturation sont désorbés. Au cours de l'adsorption et de la désorption du gaz carbonique, la conductivité électrique du solide ne varie pas (tableau II). Comme le catalyseur fraîchement préparé contient initialement un excès d'oxygène (O^-), deux interprétations peuvent rendre compte de l'adsorption du CO_2 :

1 - Le CO_2 s'adsorbe sans réagir avec O^- selon l'équation



2 - Le CO_2 réagit avec O^- pour former le complexe CO_3^- adsorbé et s'adsorbe également en excès selon la réaction :



Dans le chapitre III (séquence B), il est montré que seule la réac-

tion [4] doit être prise en considération.

Le solide privé d'oxygène excédentaire, c'est-à-dire celui traité par CO à 120°C et régénéré à 250°C sous vide, adsorbe à 24°C une quantité de CO₂ (14 cm³/g) supérieure à celle adsorbée sur un solide fraîchement préparé (10,41 cm³/g). Il semblerait donc que la présence de l'oxygène en excès sur la surface du solide diminue l'affinité de celui-ci vis-à-vis de l'adsorption du gaz carbonique.

La quantité du gaz carbonique chimisorbé irréversiblement sur un solide fraîchement préparé diminue lorsque la température de la fixation de ce gaz augmente. Elle est par exemple de 7,2 cm³/g à 80°C.

4 - CONCLUSIONS

Les différents gaz (CO, O₂ et CO₂) de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone, s'adsorbent réversiblement et irréversiblement à 24°C, sur un catalyseur fraîchement préparé, constitué par un mélange de NiO et d'Al₂O₃. L'adsorption de l'oxyde de carbone entraîne une diminution de la conductivité électrique du catalyseur. Il a été constaté que cette adsorption conduit à la formation du gaz carbonique fortement adsorbé, sans apparition de la phase Ni métallique et sans changement de p à n du type de la conductivité. Ces résultats ne s'expliquent qu'en admettant la présence initialement à la surface du solide d'un excès d'oxygène par rapport à la stoechiométrie, fixé probablement sous forme ionique (O⁻). La quantité de l'oxygène excédentaire (O⁻) transformé en CO₂ par le traitement par CO à 24°C est de 0,0128 atome pour une mole de NiO. Cette quantité ne représente qu'une fraction de la quantité totale de l'oxygène excédentaire initial, car il a été constaté que la diminution de la conductivité électrique du solide, la quantité de CO₂ recueilli dans le piège à azote liquide et la perte de masse du catalyseur observées après le traitement par CO et la régénération à 250°C sous vide, augmentent avec la température de ce traitement jusqu'à 120°C sans apparition de Ni métallique et sans transition du type de la conductivité de p à n. Mais au delà de 120°C, le CO commence à attaquer l'oxygène réticulaire du solide. Le catalyseur traité par CO à 140°C est ferromagnétique. La quantité de l'oxygène excédentaire

dans le solide qui peut être enlevée totalement par l'action de CO à 120°C, est de 0,0382 atome par mole de NiO.

Le solide préalablement traité par CO à 120°C et évacué à 250°C (10^{-6} torr), privé de ce fait d'oxygène excédentaire, ne semble pas pouvoir adsorber sous forme ionique l'oxygène venant de la phase gazeuse à 24°C, comme le montre l'absence de variation de la conductivité et la reprise de ce gaz ($1 \text{ cm}^3/\text{g}$). Mais l'action de l'oxygène à 250°C peut restituer au catalyseur toute la quantité d'oxygène excédentaire dont celui-ci a été privé par le traitement par CO à 120°C. A 250°C l'adsorption de l'oxygène est réversible.

L'adsorption des gaz tels que CO₂ et O₂ sur un solide fraîchement préparé, se fait sans variation de conductivité, donc probablement sans échange électronique. Mais l'adsorption de l'oxygène avec transfert d'électrons est possible à 250°C comme le montre la variation de la conductivité. Cette adsorption est réversible à la température de 250°C.

Puisque le solide fraîchement préparé contient un excès d'oxygène (O⁻) et comme il ne fixe pas à 24°C d'oxygène venant de la phase gazeuse avec un échange d'électrons, il semble que les sites actifs à cette température soient déjà occupés par l'oxygène excédentaire. Les sites moins actifs n'adsorbent ce gaz avec échange électronique qu'à 250°C.

Les mesures de l'énergie apparente d'activation de conductivité du catalyseur contenant de l'oxygène excédentaire ou privé de celui-ci par l'action de CO, ont conduit à deux valeurs comparables à celles que présente l'oxyde de nickel contenant ou non de l'oxygène en excès. Comme la conductivité électrique d'un solide semi-conducteur à l'état finement divisé est fortement influencée par l'état de sa surface, il semblerait que dans le mélange 2NiO + Al₂O₃, l'oxyde de nickel soit seul responsable de la conductivité électrique du solide. Le NiO du mélange posséderait alors une composition proche de la stoechiométrie lorsque le solide est traité par CO et lorsque le mélange est fraîchement préparé, NiO contiendrait un excès d'oxygène. Comme l'oxyde de nickel du mélange est seul responsable de la conductivité électrique, toute variation de cette conductivité au cours d'une adsorption ou de la réaction doit être attribuée à une interaction entre une espèce gazeuse et ce solide.

CHAPITRE III

INTERACTION DES GAZ ADSORBES A LA SURFACE DU SOLIDE

Les différents gaz sont adsorbés sous une pression de 12 torrs à 24°C. Toute adsorption d'un gaz est précédée d'une mise sous vide de l'échantillon à la température ambiante, ce qui provoque la désorption de la fraction adsorbée réversiblement (tableau V).

TABLEAU V

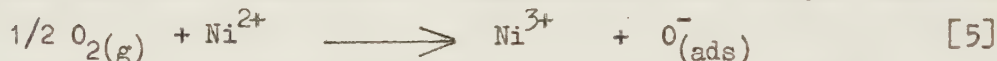
TRAITEMENT		CO cm ³ /g	O ₂ cm ³ /g	CO ₂ cm ³ /g	CONDUCTIVITE (Ω cm) ⁻¹
A	Catalyseur frais				4 x 10 ⁻⁹
1	+ CO a	10,40			4,5 x 10 ⁻¹²
2	d	6,00			4,5 x 10 ⁻¹²
3	+ O ₂ a		1,90		3,3 x 10 ⁻¹⁰
4	d		1,90		3,3 x 10 ⁻¹⁰
5	+ CO a	2,69			4,5 x 10 ⁻¹²
6	d	0,56			4,5 x 10 ⁻¹²
B	Catalyseur frais				4 x 10 ⁻⁹
1	+ CO ₂ a			11,40	4 x 10 ⁻⁹
2	d			10,41	4 x 10 ⁻⁹
3	+ O ₂ a		0		4 x 10 ⁻⁹
4	d		0		4 x 10 ⁻⁹
5	+ CO a	4,10			4,1 x 10 ⁻¹¹
6	d	1,20			4,1 x 10 ⁻¹⁰

a : adsorption d : désorption

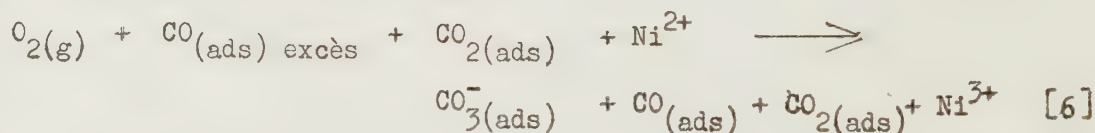
A - SEQUENCE CO - O₂ - CO

Dans l'étude de la chimisorption de l'oxyde de carbone sur un solide fraîchement préparé contenant un excès d'oxygène (O⁻), il a été montré qu'une fraction de CO se fixe selon la réaction [1]. Nous rappelons que la quantité de CO₂ adsorbé irréversiblement formé selon cette équation est de 2 cm³/g et que la quantité de CO adsorbé irréversiblement en excès fixé par liaison covalente est de 4 cm³/g (chapitre II, paragraphe 1).

L'oxygène s'adsorbe rapidement (1,9 cm³/g) sur un solide préalablement traité par CO. La conductivité électrique du solide augmente de 4,5x10⁻¹² jusqu'à 3,3x10⁻¹⁰ (Ω cm)⁻¹ (étape A3). Cependant lorsque le catalyseur traité par CO est régénéré à 250°C sous vide (10⁻⁶ torr) et traité ensuite par l'oxygène à 24°C, sa conductivité est de 8x10⁻¹² (Ω cm)⁻¹ en présence de ce gaz. L'augmentation plus importante de la conductivité du solide lors de l'étape A3 (tableau V) n'est donc pas due à l'adsorption d'oxygène sous forme ionique selon l'équation:



sur les sites libérés lors de l'étape A2 par suite de la désorption partielle de CO et du CO₂ formés lors de l'étape A1, mais à la présence d'un produit d'interaction entre CO_(ads) et O_{2(g)}. Le produit d'interaction nécessairement sous forme ionique, est probablement le complexe CO_{3(ads)}⁻ (45, 46, 47). Ce complexe est stable à la température ambiante puisqu'aucune variation de poids et de conductivité du solide n'est enregistrée par la mise sous vide de l'échantillon dans l'étape A4. Comme la surface à l'issue de l'étape A2 contient du gaz carbonique (2 cm³/g) et de l'oxyde de carbone (4 cm³/g) adsorbés et comme la quantité d'oxygène adsorbé lors de l'étape A3 est seulement de 1,9 cm³/g, tout le CO_(ads) restant n'est pas converti en CO_{3(ads)}⁻. La formation du complexe CO₃⁻ pourrait être formulée selon la réaction :



L'étude des adsorptions successives de CO₂ et d'O₂ sur un solide

fraîchement préparé, examiné plus loin, montre que l'oxygène ne peut pas s'adsorber sur un catalyseur préalablement traité par CO_2 et, du reste, la conductivité du solide ne varie pas (étape B_3). L'oxygène venant de la phase gazeuse ne peut donc pas réagir avec $\text{CO}_{2(\text{ads})}$ pour donner le complexe CO_3^- . En conséquence, le complexe $\text{CO}_3^- (\text{ads})$ se forme dans l'étape A_3 exclusivement par interaction entre l'oxygène gazeux et l'oxyde de carbone adsorbé au préalable selon l'équation simplifiée dérivant de l'équation [6] :



L'adsorption de l'oxyde de carbone dans l'étape A_5 provoque une diminution de la conductivité jusqu'à $4,5 \times 10^{-12} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Cette valeur est la même que celle de la conductivité de l'échantillon à l'issue de l'étape A_2 . Ceci montre la disparition des trous positifs Ni^{3+} selon l'équation :



La quantité de CO_2 condensé dans le piège à azote liquide lors des étapes A_5 et A_6 , est d'un cm^3/g dont $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ sont condensés dans l'étape A_5 . Or, la quantité de $\text{CO}_3^- (\text{ads})$ formé dans l'étape A_3 à partir de $\text{CO}_{(\text{ads})}$ excédentaire et de $1,9 \text{ cm}^3/\text{g}$ d'oxygène, devrait fournir par interaction avec le $\text{CO}_{(\text{g})}$ dans les étapes A_{5-6} , au moins $3,8 \text{ cm}^3/\text{g}$ de CO_2 dans le piège à azote liquide. Ainsi le gaz carbonique formé par l'interaction [8] reste partiellement adsorbé à 24°C au terme de l'étape A_6 .

B - SEQUENCE $\text{CO}_2 - \text{O}_2 - \text{CO}$

Dans l'étude de la chimisorption du gaz carbonique sur un catalyseur fraîchement préparé, il est possible d'envisager deux possibilités pour la fixation de ce gaz :

1 - Le CO_2 s'adsorbe sans réagir avec l'oxygène excédentaire du solide selon l'équation [3] :



2 - Le CO_2 réagit avec l'oxygène excédentaire du solide (O^-) pour fournir

le complexe $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ et s'adsorbe également en excès selon l'équation [4] :



L'adsorption d'oxygène sur une surface préalablement traitée par CO_2 , n'est pas possible et la conductivité du solide ne varie pas (étapes B_3 et B_4). Ainsi l'oxygène venant de la phase gazeuse ne peut réagir avec le $\text{CO}_{2(\text{ads})}$ pour donner le complexe $\text{CO}_3^-(\text{ads})$.

Au cours des étapes B_5 et B_6 , les adsorptions réversible et irréversible de CO semblent possibles. Cependant la conductivité du solide diminue jusqu'à la valeur de $4,1 \times 10^{-11} \text{ } (\Omega \text{ cm})^{-1}$. A la fin de l'étape B_5 $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ de CO_2 a été trouvé dans le piège à azote liquide. Comme le gaz carbonique formé par l'interaction entre CO et O^- (étape A_1) reste fortement adsorbé et comme $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ de CO_2 est trouvé dans le piège à azote liquide lors de l'étape B_5 , il semblerait que la diminution de la conductivité du solide dans l'étape B_5 , n'est pas due à l'interaction entre CO et O^- mais à l'interaction entre CO et le complexe $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ (équation 8) qui aurait pu se former lors de l'étape B_1 selon l'équation [4] ⁽⁴⁵⁾. Par conséquent seule l'interaction [4] peut être prise en considération.

Le fait que la conductivité du solide à l'issue de l'étape B_5 ($4,1 \times 10^{-11} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) est supérieure à celle à l'issue de l'étape A_1 ($4,5 \times 10^{-12} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) peut s'expliquer :

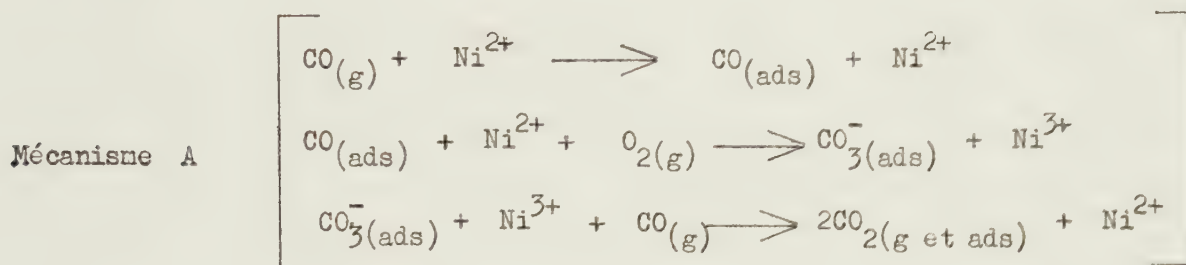
a) - Soit par le fait que la pression de CO (12 torrs) est insuffisante pour détruire entièrement le complexe $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ (étape B_5).

b) - Soit que $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ ne peut être entièrement détruit par CO (étape B_5) s'il est entouré d'un excès de CO_2 . Autrement dit les sites susceptibles d'adsorber CO_2 sont tous occupés. Or l'interaction entre $\text{CO}_{(g)}$ et $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ selon l'équation [8] exigerait des sites supplémentaires.

Dans le but de vérifier ces hypothèses, une pression de 100 torrs de CO au lieu de 12 torrs a été établie sur l'échantillon à la fin de l'étape B_6 . Aucune diminution supplémentaire de la conductivité du solide n'a été enregistrée au cours de ce dernier traitement. Il semblerait donc que la deuxième éventualité (b) soit la plus probable.

C - CONCLUSIONS

Les résultats des séquences d'adsorption A et B conduisent à envisager un seul mécanisme possible pour la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone. Ce mécanisme réactionnel serait :



La réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone ne peut alors se poursuivre que par l'intermédiaire de l'ion $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ formé à partir de l'oxyde de carbone adsorbé et l'oxygène de la phase gazeuse. Cet ion CO_3^- est ensuite décomposé par CO pour conduire au gaz carbonique partiellement désorbable à la température ambiante. En même temps que la réaction se produit selon le mécanisme A, l'oxyde de carbone réagit avec l'oxygène en excès initialement présent dans le solide (O^-) en donnant du gaz carbonique fortement adsorbé. La formation de l'ion bicarbonate CO_3^- à partir de $\text{CO}_{2(g)}$ et O^- (séquence B équation [4]), serait exclue au cours de la réaction, car $\text{CO}_{2(g)}$ formé par la réaction [8] est immédiatement éliminé (piège à azote liquide). Lorsque le mélange $\text{CO} + 1/2\text{O}_2$ est introduit dans l'enceinte réactionnelle en vue de la réaction d'oxydation de CO, l'oxygène ne peut pas s'adsorber sous forme ionique (O^-), comme cela a été montré par les mesures de la conductivité électrique du solide (chapitre II paragraphe 2). L'oxyde de carbone s'adsorbe sous forme probablement covalente, $\text{CO}_{(\text{ads})}$, et réagit en même temps avec l'oxygène excédentaire du solide (O^-) pour le convertir en CO_2 fortement adsorbé. L'oxygène de la phase gazeuse réagit par contre avec $\text{CO}_{(\text{ads})}$ pour donner $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ qui est ensuite détruit par $\text{CO}_{(g)}$ pour conduire au $\text{CO}_{2(g \text{ et ads})}$.

Le gaz carbonique formé en phase adsorbée par le mécanisme A et par l'interaction entre le $\text{CO}_{(g)}$ et O^- , risque de recouvrir de plus en plus la surface du solide au fur et à mesure de sa formation. La fraction correspondante de la surface doit donc être probablement interdite de manière irréversible pour la réaction d'oxydation selon le mécanisme précédent, car le nombre des sites disponibles pour l'adsorption de CO ne peut que diminuer.

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE DU CATALYSEUR $2NiO + Al_2O_3$ DANS LA REACTION D'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE

La réaction entre l'oxyde de carbone et l'oxygène se fait aisément en phase homogène à haute température ($700^{\circ}C$). Elle n'est réalisable à basse température qu'en présence de certaines masses de contact. La simplicité du système réactionnel $CO + O_2$ a rendu cette réaction particulièrement intéressante pour des recherches fondamentales sur l'oxydation catalytique.

De nombreux travaux sur la combustion de CO au contact des oxydes de métaux de transition ont mis en évidence deux groupes principaux de mécanismes (17,29,47,48).

A basse température, l'oxyde de carbone et l'oxygène se chimisorbent et la réaction s'effectue en phase adsorbée sans que la surface du solide soit attaquée chimiquement par le mélange réactionnel. Le passage par l'intermédiaire d'un complexe carbonaté tel que $CO_3^-(ads)$, correspond à une énergie d'activation particulièrement faible.

A des températures plus élevées, l'oxyde de carbone a tendance à réagir avec l'oxygène du solide pour former CO_2 . Le catalyseur se réduit puis se réoxyde en présence d'oxygène. Le mécanisme de la réaction fait ainsi intervenir le cycle d'oxydo-réduction de la surface du solide.

En règle générale, à basse température, l'énergie d'activation est inférieure à 10 kcal par mole, tandis qu'elle varie entre 12 et 20 pour le mécanisme par oxydo-réduction.

Dans le cas de l'oxydation de CO sur l'oxyde de nickel, les deux mécanismes cités ont été proposés (29,41,47,49). Chaque mécanisme se traduit évidemment par des lois cinétiques différentes.

Pour l'oxyde de nickel préparé par décomposition de nitrate à

350°C, puis soumis à un traitement thermique à 650°C dans l'air, PARRAVANO ⁽²⁰⁾ a constaté que les ordres partiels, entre 106°C et 174°C, sont de 0,5 aussi bien vis-à-vis de CO que de O₂ et sont de 0,20 par rapport à O₂ et de l'unité par rapport à CO entre 205°C et 222°C.

MATSUURA, KIBOKAWA et O. TOYAMA ⁽⁵⁰⁾ ont étudié l'oxydation de CO en présence de NiO entre 150°C et 500°C. Ils ont constaté que les ordres partiels, dans l'intervalle de températures 150°C à 300°C, sont de 0,5 vis à vis de O₂ et de l'unité vis à vis de CO et sont de zéro par rapport à O₂ et de l'unité par rapport à CO entre 300°C et 500°C.

RANC ⁽⁵¹⁾ a étudié la réaction d'oxydation de CO à 35°C sous une pression de 3 torrs au contact de NiO préparé selon la méthode de TEICHNER ⁽³³⁾. Le gaz carbonique est éliminé au fur et à mesure au cours de la réaction par le piège à azote liquide. Cet auteur a constaté que l'ordre de réaction au cours du temps est égal à l'unité, mais que les pressions partielles de CO et O₂ n'interviennent pas dans l'expression de la vitesse. L'interprétation donnée par RANC ⁽⁵¹⁾ pour ces résultats est la suivante : les ordres partiels vis à vis de CO et O₂ sont nuls. La décroissance de la vitesse au cours de la réaction selon l'ordre 1, est due à l'inhibition de la surface du solide par le gaz carbonique. Cet auteur a pu confirmer cette interprétation en augmentant l'inhibition par CO₂ par remplacement de l'azote liquide du piège par de la carboglace. L'ordre de la réaction passe alors de l'unité à 2,7.

La réaction d'oxydation de CO sur des échantillons dopés, a été étudiée par plusieurs auteurs ^(20,21,22). SCHWAB, puis STONE ⁽²¹⁾ ont constaté une décroissance de l'énergie d'activation de la réaction entre 300°C et 450°C quand augmente la quantité de lithium incorporé, tandis que PARRAVANO et ROGINSKY ^(20,22) ont noté un accroissement de cette énergie entre 300°C et 350°C.

L'existence de divergences sensibles de ce genre, peut être due à différentes causes :

- La méthode de préparation du solide peut conduire suivant les cas à un solide stoechiométrique, excédentaire en oxygène, ou même partiellement réduit.

- La température de préparation influence aussi bien la surface spécifique, par suite du frittage plus ou moins accusé, que les propriétés superficielles.

- L'élimination de CO_2 formé au cours de la réaction n'est pas réalisée par tous les auteurs. Or, il semble qu'à toute température il puisse influencer sur la vitesse de la réaction catalytique.

1 - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Il est nécessaire de définir les conditions de température et de concentration en réactifs pour lesquelles la réaction peut constituer un test catalytique convenable. La pression initiale des réactifs, la température et la quantité de catalyseur sont les paramètres qui permettent d'agir sur la célérité de la réaction. Il faut également que les expériences cinétiques soient reproductibles. En particulier, les phénomènes de diffusion doivent être éliminés (51). Pour cela, il faut tenir compte de la pression des réactifs et du volume du catalyseur. Les conditions suivantes ont été sélectionnées :

a - Quantité de catalyseur

Une même quantité de catalyseur (50 mg) a été utilisée dans toutes les expériences. La constante de vitesse k est alors égale à la vitesse spécifique rapportée à une surface de $12,7 \text{ m}^2$ correspondant au poids du solide utilisé.

b - Pression initiale des réactifs

La plupart des expériences ont été effectuées sous une pression initiale du mélange stoechiométrique ($\text{CO} + 1/20_2$) de 2,58 torrs. La diminution de la pression due à la réaction est suivie à l'aide de la jauge de McLeod. Un piège à azote liquide, dont le niveau est maintenu constant, est situé très près du réacteur, au voisinage de la nacelle porte-échantillon. Le gaz carbonique est ainsi condensé au fur et à mesure de sa formation et sa tension de vapeur demeure négligeable dans l'enceinte réactionnelle durant la réaction.

c - Domaine de température

Dans le domaine de 1°C à 80°C , la température a été maintenue constante durant l'expérience à l'aide d'une jaquette thermostatique à circula-

tion d'eau, afin de respecter autant que possible des conditions isothermes pour la réaction d'oxydation de CO.

d - Durée d'introduction des réactifs

Au cours d'une introduction rapide du mélange réactionnel, un échauffement du catalyseur de 3°C a été enregistré. La température reprend aussitôt la valeur initiale choisie. La durée d'introduction du gaz a été fixée à 5 secondes.

e - Méthode choisie pour l'étude cinétique de la réaction

La réaction d'oxydation de CO peut être suivie par enregistrement des variations de la pression P en fonction du temps (t).

Le tracé des courbes pression = f (temps) permet de calculer la vitesse $V = -dP/dt$ à tout instant de la réaction, d'où il est possible de tirer l'ordre global n. En effet, pour un mélange stoechiométrique :

$$-dP/dt = kP^n \quad [9]$$

La pente de la droite $\log(-dP/dt) = f(\log P)$ donne directement n à condition qu'il s'agisse d'un ordre simple, qui est dû le plus souvent à un faible recouvrement de la surface par les réactifs. Pour comparer les courbes cinétiques obtenues dans les conditions expérimentales différentes, le phénomène est représenté en traçant les courbes du taux (R%) de réaction en fonction du temps.

$$R\% = \frac{P_0 - P}{P_0} \times 100 \quad [10]$$

P_0 est la pression initiale et P la pression au temps t

L'équation [9] s'écrit sous la forme intégrale :

$$\frac{1}{1-n} P^{1-n} = -kt + C \quad [11]$$

Au temps zéro, la pression est P_0 donc $C = \frac{1}{1-n} \times P_0^{1-n}$, d'où la forme générale :

$$-\frac{1}{1-n} (P_0^{1-n} - P^{1-n}) = kt \quad [12]$$

k est la constante de vitesse qui est donnée à un facteur (1-n) près par la pente de droite représentée par l'équation [12] en portant $(P_0^{1-n} - P^{1-n})$ en fonction du temps.

La connaissance de k permet alors d'accéder à l'énergie apparente d'activation de la réaction par l'application de l'équation d'ARRHENIUS :

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad [13]$$

Le calcul de E_a nécessite la connaissance des valeurs de k à des températures différentes. E_a est déterminée à partir de la pente de la droite $\log k = f(1/T)$ d'après l'équation :

$$\log k = \log A - E_a/RT \quad [14]$$

2 - ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION D'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE

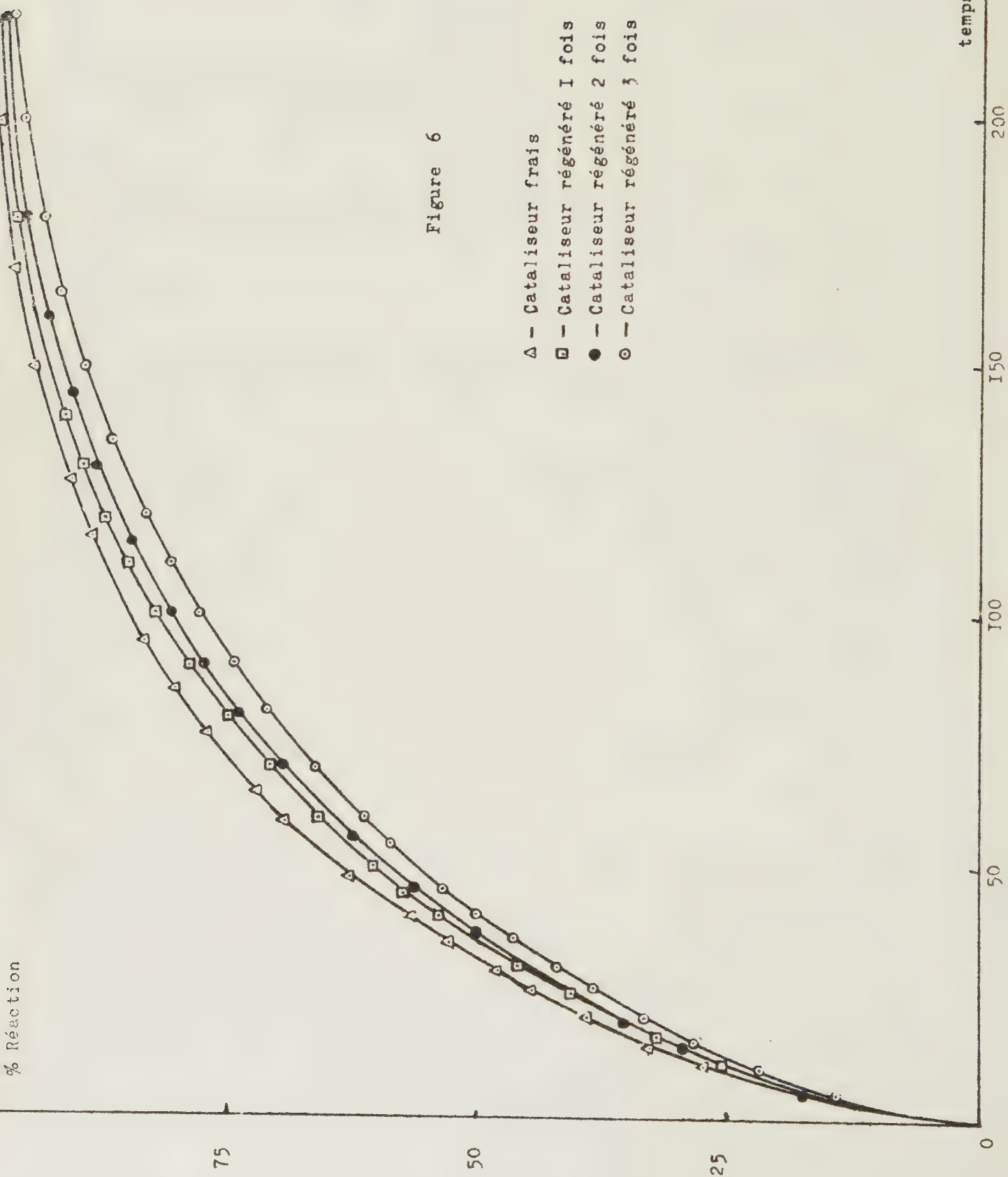
Lorsque le mélange stoechiométrique des réactifs, sous une pression de 2,58 torrs est introduit dans le réacteur, une augmentation du poids de l'échantillon (0,63%) se produit immédiatement. Jusqu'à la fin de la réaction, le poids reste constant. Une telle augmentation de poids correspond à la chimisorption d'environ $6 \text{ cm}^3/\text{g}$ des réactifs. La désorption à 250°C sous vide (10^{-6} torr), régénère le solide avec une perte de poids supplémentaire très faible.

L'augmentation et la diminution du poids de l'échantillon observées respectivement au cours de la réaction et après la régénération sous vide (10^{-6} torr) à 250°C , sont pratiquement identiques pour un catalyseur fraîchement préparé ou régénéré trois fois sous vide à 250°C .

Les courbes expérimentales représentées sur la figure 6 ont été obtenues pour des mélanges stoechiométriques de pression initiale de 2,58 torrs.

Il importe de remarquer que le catalyseur fraîchement préparé possède une activité catalytique qui ne diminue que peu après la première, la deuxième et la troisième régénération à 250°C sous vide. (10^{-6} torr) pendant 18 heures. Pour deux préparations du solide engendré à partir du même échantillon d'hydroaluminate de nickel, la reproductibilité des résultats est de 2% en admettant que les erreurs expérimentales sont les mêmes dans chaque expérience.

Une activité catalytique sensiblement constante est observée également pour NiO préparé par calcination de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ dans l'air à 600°C ⁽²⁰⁾. Par contre, pour un oxyde de nickel préparé par déshydratation sous vide de l'hydroxyde de nickel à 200°C , RANC ⁽⁵¹⁾ observe une activité catalytique initiale faible



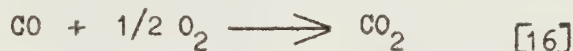
qui devient de plus en plus importante après des régénérations successives pour tendre vers une valeur constante après la cinquième régénération. RANC explique ces résultats par la fixation irréversible de l'oxygène sur la surface du solide au cours de la réaction, ce qui rend plus facile la désorption de CO_2 , inhibiteur de la réaction. Dans notre cas, l'enlèvement de l'oxygène en excès, initialement présent dans le solide, par l'oxyde de carbone du mélange réactionnel (chapitre II paragraphe 1) est probablement responsable de la légère diminution de l'activité catalytique. Une confirmation de cette hypothèse est donnée dans le paragraphe 6 de ce chapitre. L'impossibilité de fixer l'oxygène sous forme ionique (chapitre II, paragraphe 2) sur le catalyseur étudié dans ce travail rendrait compte de l'absence d'accroissement de l'activité catalytique après des régénérations successives.

La loi du premier ordre a été appliquée aux courbes de la figure 6. Si la pression initiale est P_0 au temps zéro et P au temps t , l'expression intégrale de cette loi est :

$$\log P_0/P = k t \quad [15]$$

La figure 7 montre que cette relation est vérifiée. La constante de vitesse (k) donnée par la pente des transformées linéaires, diminue au cours des régénérations successives, comme prévu à partir des courbes de la figure 6.

Comme la réaction se produit entre deux réactifs gazeux :



Sa vitesse s'exprime par l'équation :

$$\frac{dp_{\text{CO}_2}}{dt} = k p_{\text{CO}}^x \cdot p_{\text{O}_2}^y \cdot p_{\text{CO}_2}^z \quad [17]$$

où $x + y + z = 1$ d'après le résultat précédent.

Comme le CO_2 gazeux formé au cours de la réaction est immédiatement condensé dans le piège à azote liquide, sa pression partielle demeure nulle. Par conséquent, la relation [17] se simplifie :

$$\frac{dp_{\text{CO}_2}}{dt} = k p_{\text{CO}}^x \cdot p_{\text{O}_2}^y \quad [18]$$

Deux techniques expérimentales ont été utilisées pour déterminer

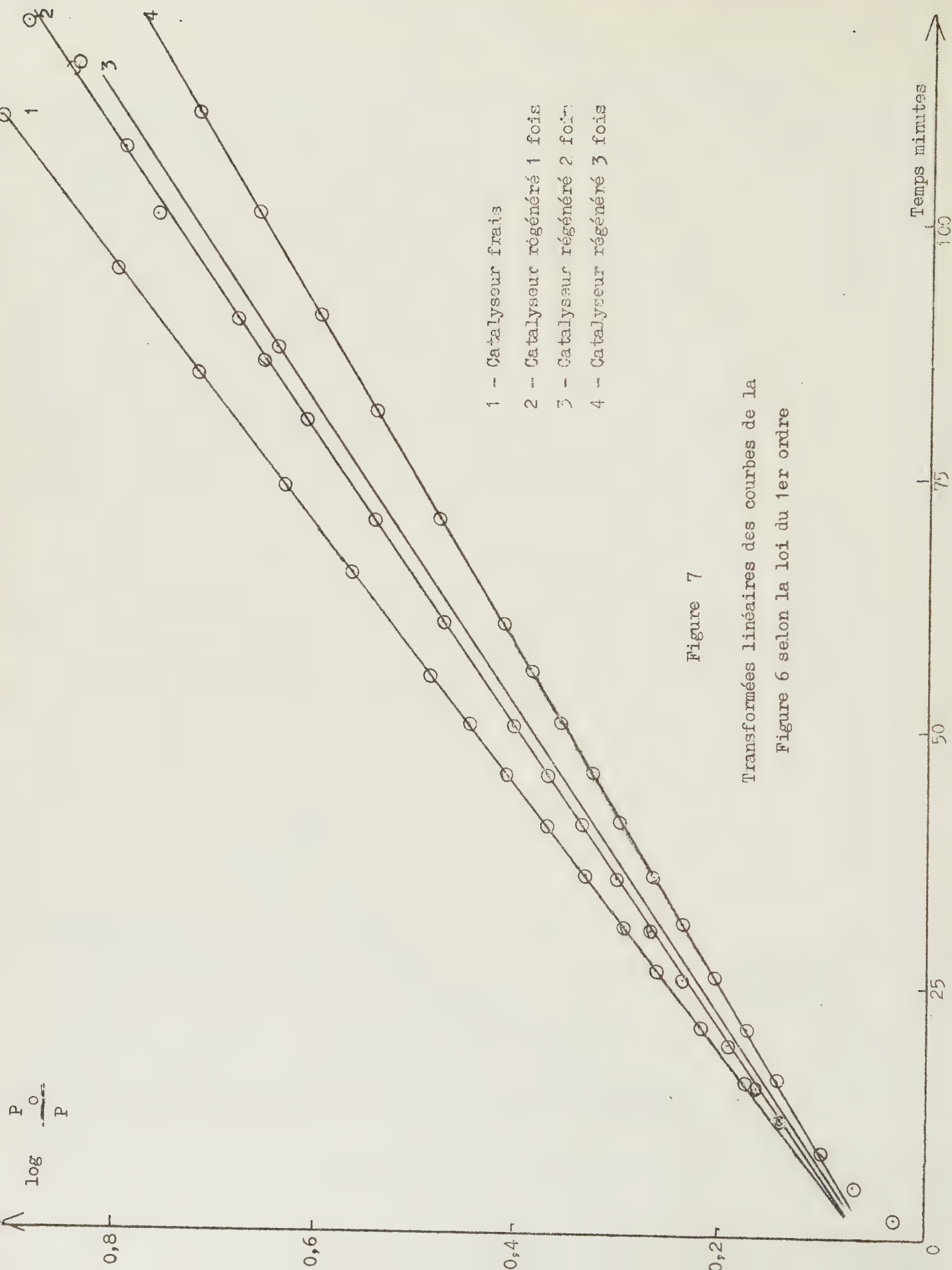


Figure 7

Transformées linéaires des courbes de la

Figure 6 selon la loi du 1er ordre

les ordres partiels x et y . La première consiste à suivre la réaction d'un mélange stoechiométrique jusqu'à un taux de transformation égal à 30-40 % environ. A ce moment, l'un ou l'autre des deux réactifs (augmentation de la pression totale de 1 torr) est introduit dans l'enceinte réactionnelle. Une très faible diminution de la vitesse de réaction du même ordre de grandeur que les erreurs expérimentales est observée, dans les deux cas.

La deuxième méthode consiste à comparer les vitesses des réactions de mélanges stoechiométriques et non stoechiométriques dès l'instant initial.

Les courbes expérimentales correspondant à ces essais sont reproduites sur la figure 8. Celle-ci montre que la vitesse de la réaction diminue peu lorsque le mélange contient un excès soit de CO soit de O_2 . Par conséquent, les pressions de CO et de O_2 n'interviennent pratiquement pas dans l'expression de la vitesse. Les transformées linéaires, correspondant à la loi du premier ordre, des courbes précédentes sont représentées sur la figure 9. Pour les mélanges non stoechiométriques, le tracé est effectué en portant $\log p_0/p$ en fonction du temps, p_0 et p étant respectivement les pressions aux temps zéro et au temps t du réactif qui n'est pas en excès. Pour le mélange stoechiométrique, il suffit de porter $\log P_0/P = f(t)$, P_0 et P étant alors les pressions totales.

D'après la figure 9, pour un mélange excédentaire en O_2 , l'ordre partiel par rapport à CO est égal à l'unité et celui par rapport à O_2 est nul. De même, dans le cas d'un mélange contenant un excès de CO, l'ordre est nul vis à vis de ce gaz et de l'unité vis à vis de O_2 .

L'interprétation de ces résultats consiste à admettre, qu'en cours de la réaction les ordres par rapport aux réactifs sont approximativement nuls, l'ordre global un, suivi par la réaction n'étant qu'apparent. Il est la conséquence d'un processus perturbateur intervenant en cours de réaction. Cela conduit à étudier la cinétique initiale de la réaction, c'est à dire l'ordre global et les ordres partiels au temps zéro.

Les transformées linéaires de la loi du premier ordre représentées sur la figure 10 ont été obtenues pour des mélanges stoechiométriques introduits sous différentes pressions initiales, en présence chaque fois d'un catalyseur fraî-

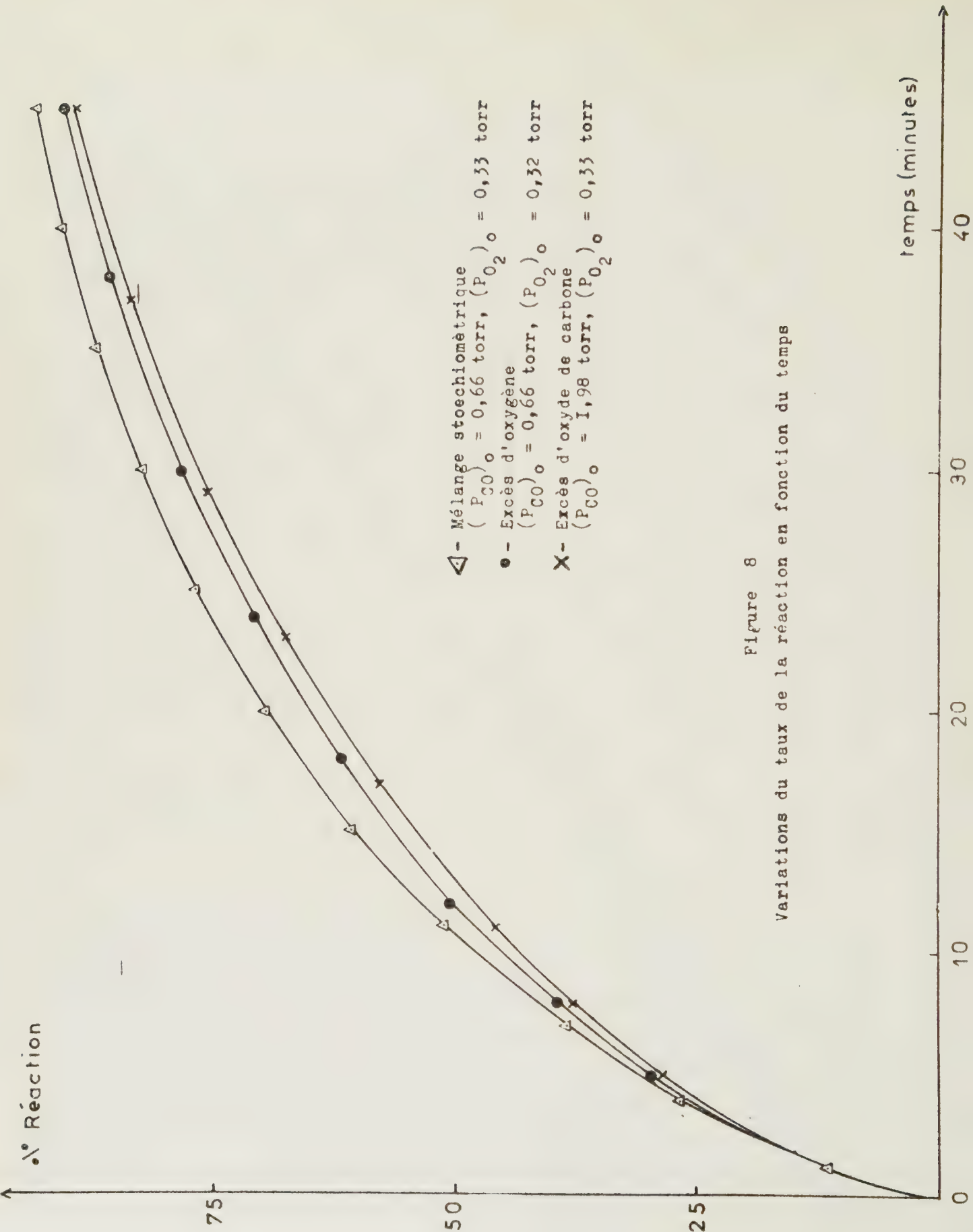


Figure 8
Variations du taux de la réaction en fonction du temps

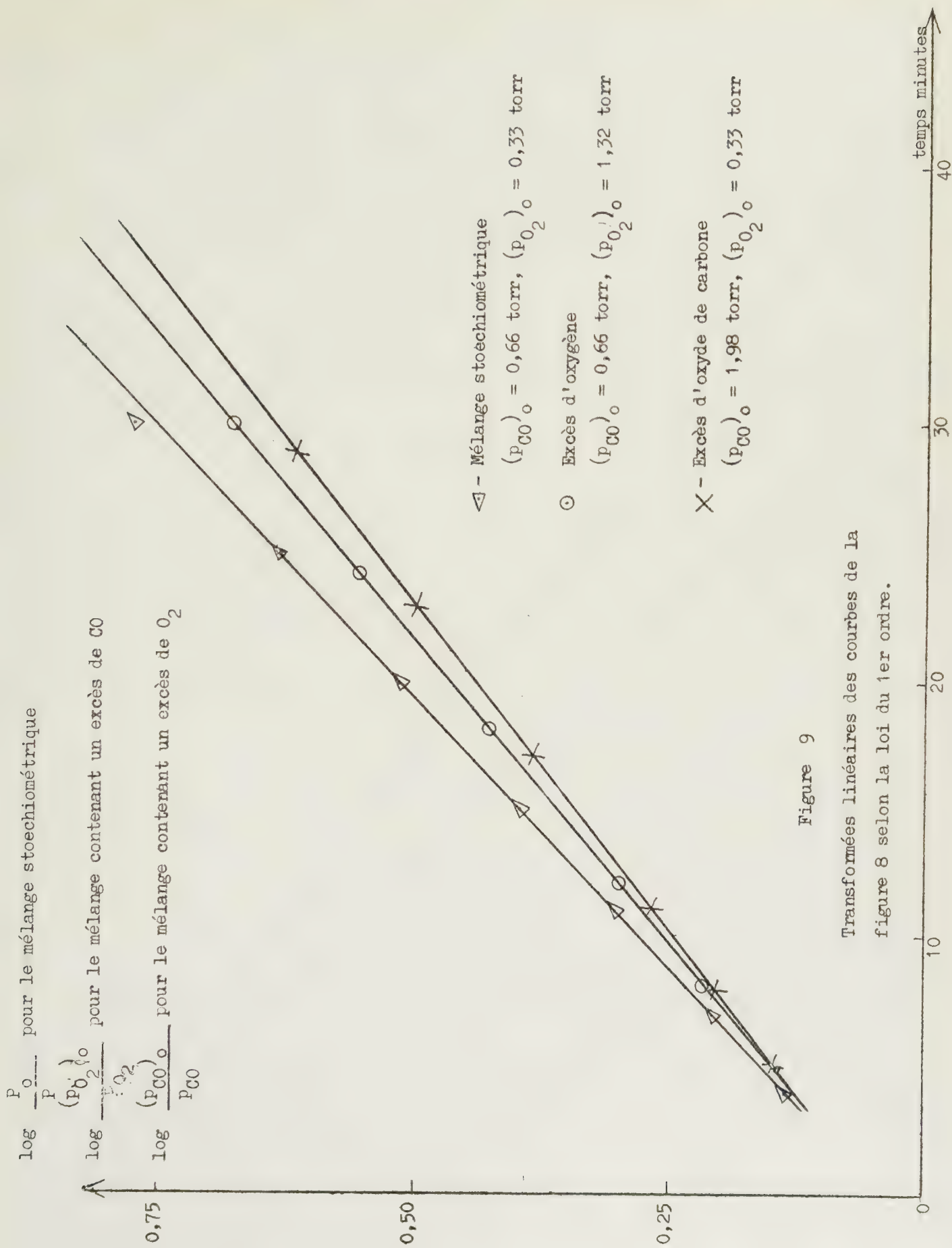


Figure 9

Transformées linéaires des courbes de la figure 8 selon la loi du 1er ordre.

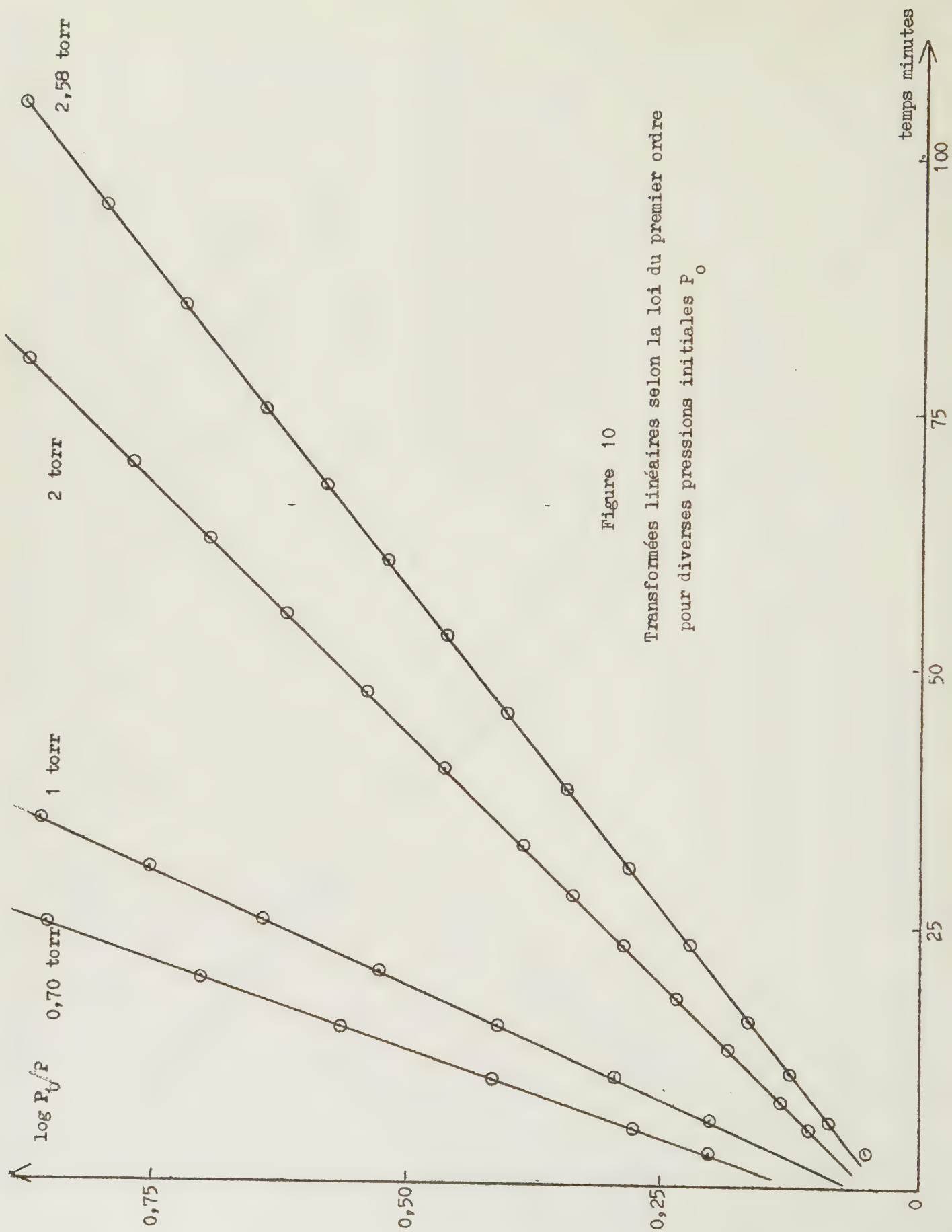


Figure 10

Transformées linéaires selon la loi du premier ordre
pour diverses pressions initiales P_0

chement préparé. Par ailleurs les valeurs de la vitesse initiale expérimentale de la réaction obtenues pour ces expériences sont rapportées dans le tableau VI. Ces valeurs montrent que la vitesse initiale de la réaction n'est pas proportionnelle à la pression initiale selon l'équation d'ordre un réel :

$$\left[\frac{dp_{\text{CO}_2}}{dt} \right]_{t=0} = k P_0 \quad [19]$$

Cela confirme que l'ordre un trouvé au cours de la réaction n'est pas réel mais apparent.

TABLEAU VI

Pression initiale (torrs)	2,50	2,40	1,90	1,80	0,95	0,85	0,65
Vitesse initiale expérimentale (torr.min ⁻¹)	0,137	0,136	0,138	0,136	0,138	0,135	0,134

La vitesse initiale peut s'exprimer par la relation :

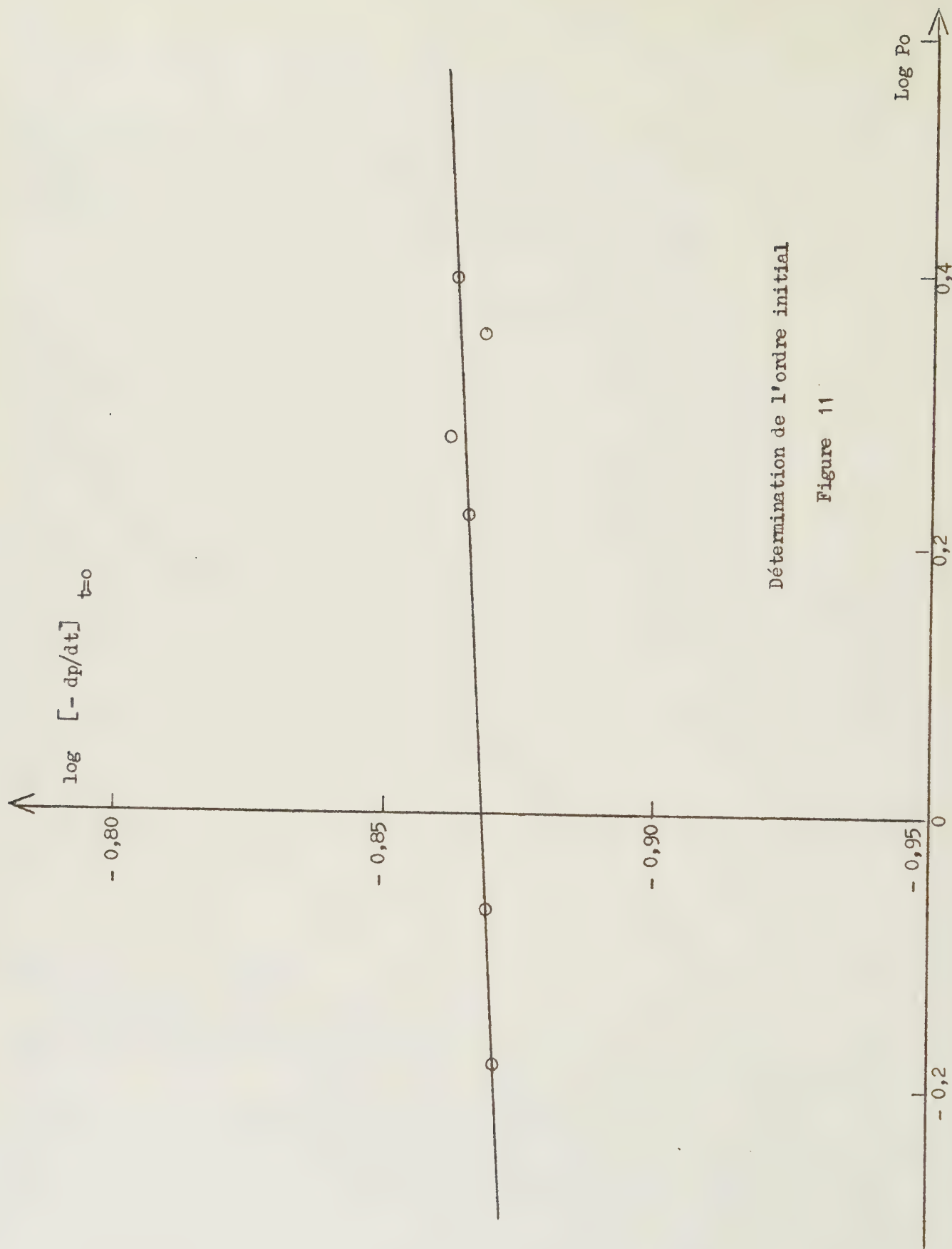
$$\left[\frac{dp_{\text{CO}_2}}{dt} \right]_{t=0} = k p_0^{n'} \quad [20]$$

où n' représente l'ordre initial, d'où :

$$\log \left[\frac{dp_{\text{CO}_2}}{dt} \right]_{t=0} = A + n' \log P_0 \quad [21]$$

Le tracé de $\log \left[\frac{dp_{\text{CO}_2}}{dt} \right]_{t=0}$ en fonction de $\log P_0$ donne une droite moyenne dont la pente est presque nulle (figure 11). Ainsi, l'ordre global au temps zéro est sensiblement nul.

La figure 10 montre que la pente des droites, c'est à dire la constante de vitesse (k) du premier ordre, n'est pas la même pour tous les essais. Elle augmente lorsque la pression initiale diminue. Cette anomalie est caractéristique



Détermination de l'ordre initial

Figure 11

des processus admettant un ordre au temps zéro différent de l'ordre au cours de réaction (⁵²).

La variation de la "constante de vitesse" en fonction de la pression initiale peut s'exprimer selon la relation :

$$k = k' / P_o^{n''} \quad [22]$$

k' représente la vraie constante de vitesse puisque elle est indépendante des conditions initiales.

La relation [22] s'écrit :

$$\log k = \log k' - n'' \log P_o \quad [23]$$

Le tracé de $\log k = f(\log P_o)$ donne une droite dont la pente est $-0,9$ (figure 12). Ainsi :

$$k = k' / P_o^{0,9} \quad [24]$$

La vitesse de la réaction, à chaque instant, a pour valeur :

$$dp_{CO_2} / dt = kP = k'P / P_o^{0,9} \quad [25]$$

et en particulier, à l'instant zéro :

$$\left[dp_{CO_2} / dt \right]_{t=0} = kP_o = k'P_o^{0,1} \quad [26]$$

Cette valeur de l'ordre initial (0,1) trouvée par cette méthode est en bon accord avec celle déterminée à partir de la vitesse initiale (figure 11).

Les valeurs de la vitesse initiale correspondant aux expériences effectuées avec des mélanges stoechiométriques et non stoechiométriques, sont rassemblées dans le tableau VII. Ce tableau montre qu'un excès de CO ou d'O₂ n'a aucune influence sur la vitesse initiale. Ceci permet de conclure à une valeur pratiquement nulle des ordres partiels au temps zéro.

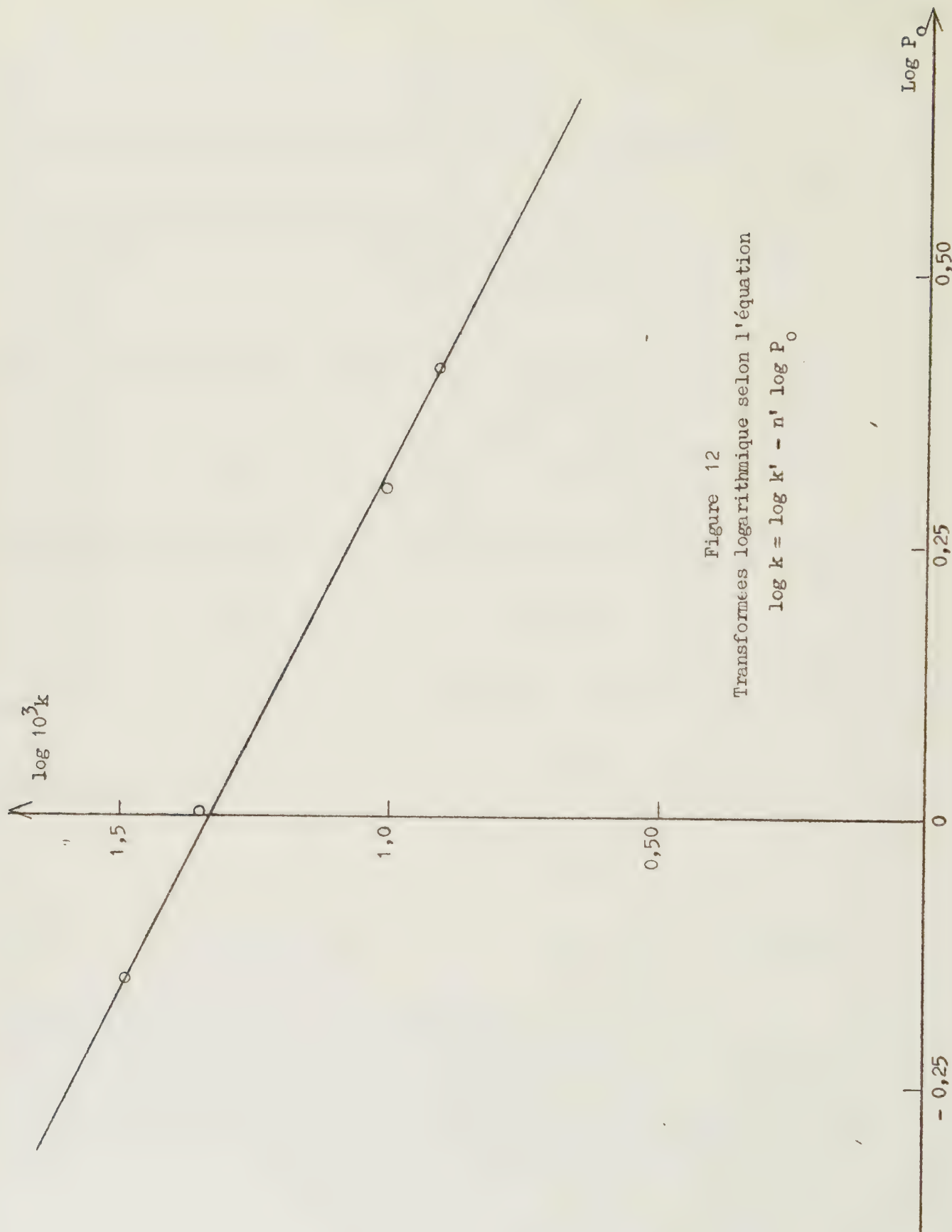


Figure 12
Transformées logarithmique selon l'équation
 $\log k = \log k' - n' \log P_0$

TABLEAU VII

Nature du mélange	Pression totale en torr	P _{CO} en torr	P _{O₂} en torr	Vitesse initiale expérimentale en torr min ⁻¹
Stoechiométrique	1,000	0,666	0,333	0,138
Excès O ₂	1,812	0,666	1,146	0,135
Excès O ₂	2,580	0,666	1,914	0,134
Excès CO	1,998	1,665	0,333	0,137
Excès CO	2,580	2,247	0,333	0,133

Les réactions catalytiques admettant, initialement et au cours du temps, des ordres partiels et global nuls, se produisent en phase adsorbée. Puisque les concentrations des réactifs dans la phase gazeuse n'ont aucune influence sur la vitesse réactionnelle, la surface du catalyseur doit être constamment saturée par les réactifs en présence et la vitesse devrait rester constante. En fait, ceci n'est observé pour la réaction étudiée dans ce travail qu'au temps zéro. Au cours du temps, la vitesse diminue selon la loi du premier ordre. Mais cette diminution n'est pas due à la disparition progressive de l'un ou de l'autre des réactifs, les ordres partiels au cours de la réaction restent approximativement nuls, ce qui traduit le fait que la surface reste saturée par les réactifs. La seule interprétation satisfaisante consiste à admettre un effet autoinhibiteur par blocage, probablement par le gaz carbonique, des sites actifs de la surface du catalyseur.

3 - AUTOINHIBITION DE LA REACTION

a - Expériences successives avec régénération à 24°C sous pression réduite

La figure 13 représente les transformées linéaires selon la loi du premier ordre pour trois expériences effectuées sur le même échantillon, chaque essai étant suivi par une mise sous vide (10^{-6} torr) du solide à 24°C au lieu de 250°C. L'activité catalytique diminue notablement d'une expérience à l'autre. En fin de la réaction, la surface du solide est partiellement recouverte par du gaz carbonique. Celui-ci en effet est totalement désorbé par traitement du catalyseur à 250°C sous vide, mais il n'est qu'incomplètement éliminé par régénération à 24°C (chapitre II, parag.3) et provoque alors une diminution de l'activité catalytique, car il bloque des sites pour une adsorption ultérieure des réactifs (chapitre III).

b - Expériences effectuées en présence de CO₂ gazeux :

Il a été supposé dans le paragraphe précédent, que le gaz carbonique inhibe la réaction. Si la réaction est effectuée sans éliminer le gaz carbonique, l'augmentation de la pression partielle de CO₂ doit conduire à un effet auto-inhibiteur encore plus poussé. La décroissance de la vitesse avec le temps devrait être encore plus marquée et, par suite, l'ordre global en cours de la réaction, devrait être supérieur à un. Ces expériences ont été réalisées en utilisant un piège refroidi par la carboglace au lieu de l'azote liquide.

Les transformées linéaires de la loi d'ordre deux représentées sur la figure 14 ont été obtenues pour un mélange stoechiométrique de pression initiale 2,5 torrs et pour ceux contenant un excès de CO₂. La pente des droites, c'est-à-dire la constante de vitesse, diminue lorsque la pression initiale de CO₂ augmente. Comme l'ordre de la réaction passe de l'unité à deux lorsque l'azote liquide est remplacé par la carboglace, ce qui maintient une pression croissante de CO₂, celui-ci doit être inhibiteur de la réaction.

c - Action du gaz carbonique préalablement adsorbé

L'étude de l'interaction des gaz adsorbés à la surface, a montré que le gaz carbonique réagit avec l'oxygène exoédentaire (O^-) dans le solide pour former $CO_3^-(ads)$ et s'adsorbe sous forme $CO_2(ads)$ (chapitre 3). En vue d'examiner l'influence de CO₂ fixé préalablement à la réaction, le catalyseur fraîchement

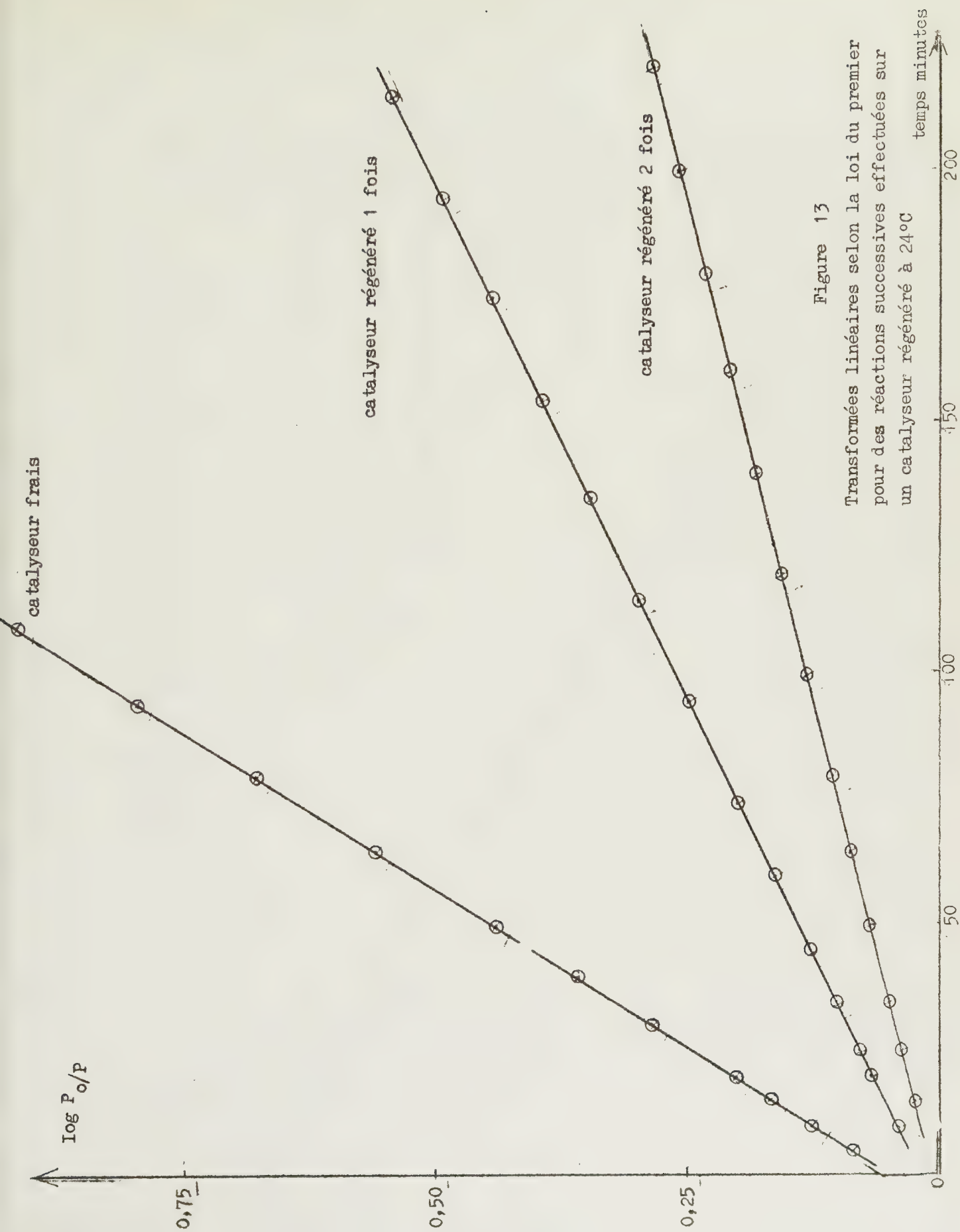


Figure 13

Transformées linéaires selon la loi du premier
pour des réactions successives effectuées sur
un catalyseur régénéré à 24°C

temps minutes

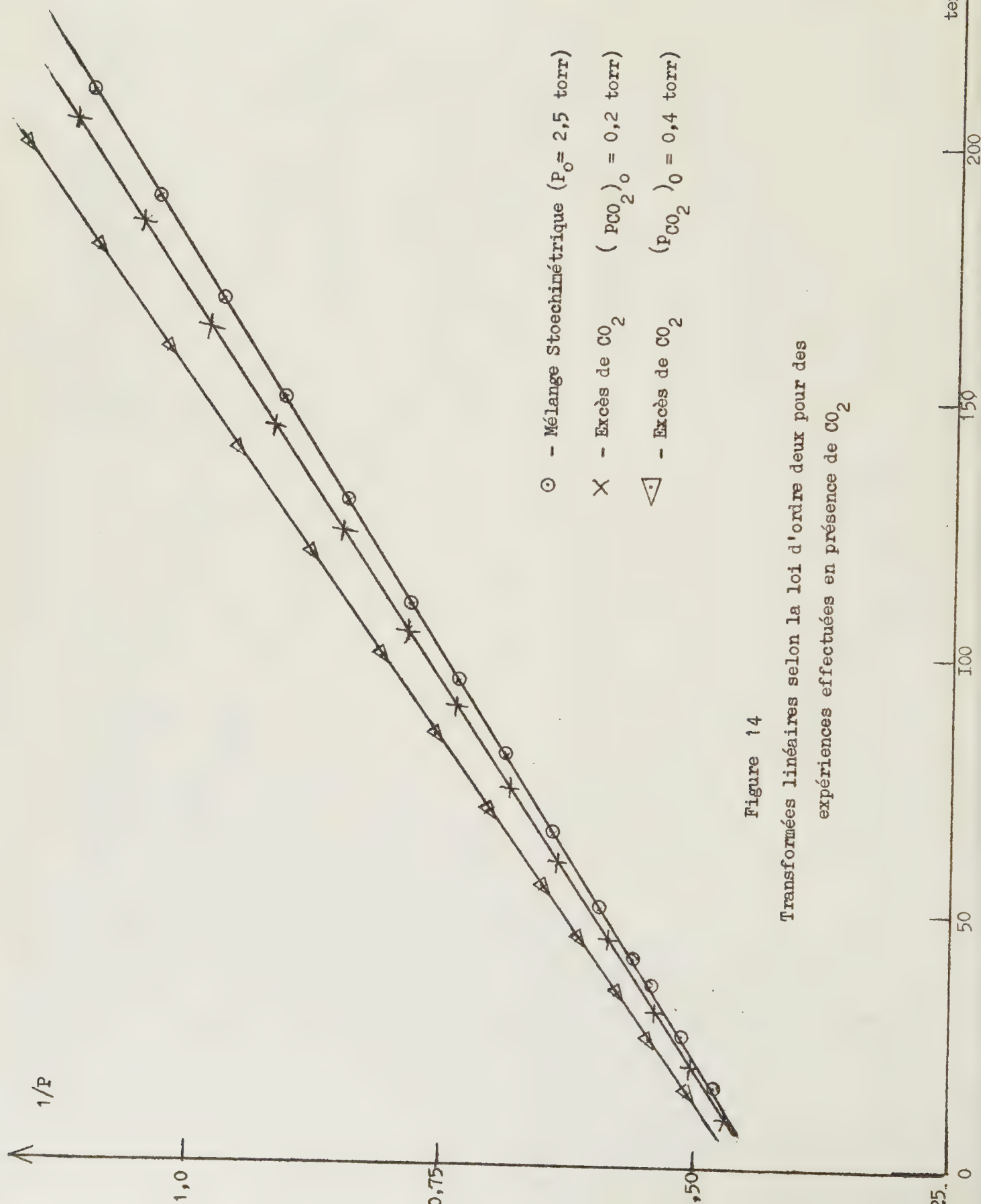


Figure 14

Transformées linéaires selon la loi d'ordre deux pour des expériences effectuées en présence de CO_2

préparé a été saturé par le gaz carbonique à 24°C sous une pression de 12 torrs. A l'équilibre, la quantité de CO_2 fixé est de $11,4 \text{ cm}^3/\text{g}$. Après désorption sous vide (10^{-6} torr) à la même température, $10,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ de CO_2 restent encore adsorbés.

La figure 15 représente les variations du taux de la réaction en fonction du temps au cours des expériences réalisées à 24°C avec des mélanges stoechiométriques, de pression initiale 2,58 torrs, au contact du solide ainsi traité (B) et à titre de comparaison au contact du solide traité par CO (A) et du catalyseur non traité (C et D). Dans les expériences A, B et C, le gaz carbonique est condensé dans le piège à azote liquide tandis que dans l'expérience D, il n'est pas éliminé (piège à carboglace). Pour l'essai B, l'ordre de la réaction est égal à 1,5.

Dans l'essai D, la vitesse initiale est plus élevée, ce qui est logique car la surface est initialement vierge de toute trace de CO_2 . Mais ensuite le CO_2 formé s'accumule davantage à la surface, car le piège ne l'élimine absolument pas (carboglace), ce qui conduit à une décroissance progressive de la vitesse de la réaction au cours du temps et, par suite l'ordre est égal à deux.

Dans l'essai B, la vitesse initiale est plus faible, ce qui est logique, car dès le départ la surface active est réduite par suite de l'adsorption préalable de CO_2 . Mais l'accumulation de CO_2 à la surface pendant la réaction est moins prononcée, car le piège à azote liquide abaisse la pression de CO_2 . Aussi la vitesse en cours de la réaction décroît moins et l'ordre est égal à 1,5. La vitesse la plus élevée est évidemment enregistrée pour l'expérience C avec un piège à azote liquide et en l'absence de tout traitement préalable par CO_2 .

Les expériences explicitées par les courbes des figures 13, 14 et C, B, D figure 15, ont permis de mettre en évidence l'autoinhibition de la réaction catalytique par le gaz carbonique engendré ou ajouté au mélange initial des réactifs. Ceci a été également observé dans le cas de l'oxyde de nickel (^{45,51}).

La décroissance de la vitesse observée en cours de réaction peut être expliquée par la diminution de la surface active du catalyseur provoquée par l'adsorption du gaz carbonique. Ces résultats s'expriment, d'une autre manière, en considérant la désorption du CO_2 comme l'étape la plus lente du mécanisme réactionnel.

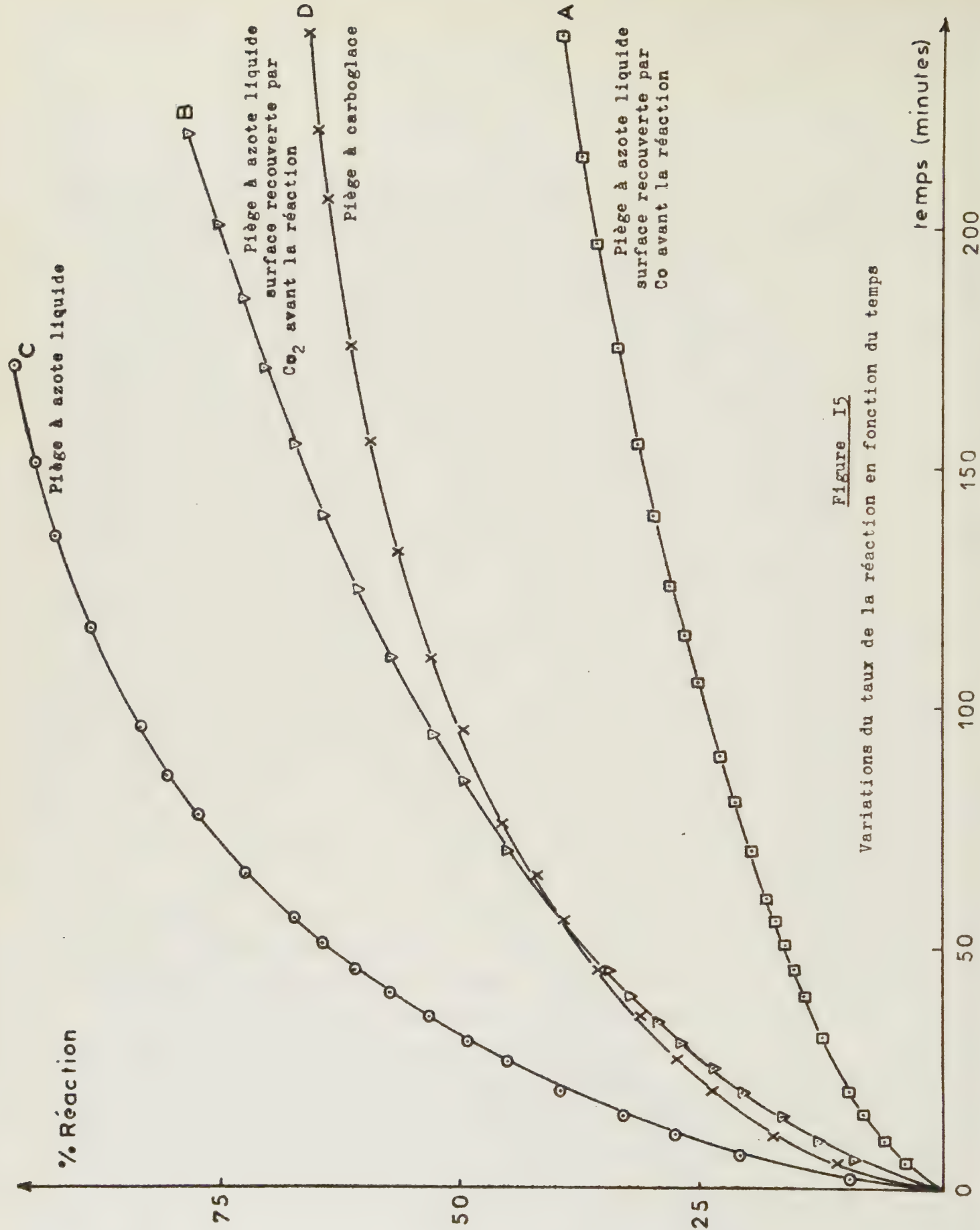


Figure I5
Variations du taux de la réaction en fonction du temps

4 - ACTIVITE CATALYTIQUE DU CATALYSEUR PREALABLEMENT TRAITE PAR LES REACTIFS A LA TEMPERATURE DE LA REACTION

a - Action de l'oxyde de carbone

A 24°C sous une pression de 12 torrs, la quantité de CO adsorbé irréversiblement par le catalyseur est de $6 \text{ cm}^3/\text{g}$. La conductivité électrique du solide décroît de 4×10^{-9} à $4,5 \times 10^{-12} \text{ } (\Omega \text{ cm})^{-1}$ (tableau II), par suite de l'interaction entre CO et l'oxygène initialement en excès dans le solide pour donner du CO_2 adsorbé. Cette adsorption entraîne une diminution importante de l'activité comme le montre la courbe A de la figure 15. L'ordre de la réaction est trouvé égal à deux. Le catalyseur fraîchement préparé contient de l'oxygène excédentaire. De ce fait, son activité est maximum dès le départ et elle ne s'accroît pas au cours des régénérations successives (différence avec NiO). Lorsque cet oxygène excédentaire est enlevé par CO au cours d'un traitement préalable, il se forme, sur les portions actives de la surface, du CO_2 qui ne se désorbe qu'à 250°C et il se produit probablement une certaine modification des propriétés de la surface du solide. Le catalyseur fraîchement préparé et soumis à l'action du mélange réactionnel subit une diminution de la conductivité électrique relativement faible (de 4×10^{-9} à $8,9 \times 10^{-10} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (paragraphe 8). Il est donc plus conducteur durant la réaction et plus actif que le catalyseur traité préalablement par CO ($\sigma = 4,5 \times 10^{-12} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Comme la vitesse de la réaction d'oxydation est gouvernée par la vitesse de destruction du complexe $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ et par celle de la désorption du gaz carbonique formé au cours de la réaction, il semble que sur le catalyseur moins conducteur (traité par CO) la destruction du complexe $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ et la désorption de CO_2 soient plus difficiles : Une confirmation de cette hypothèse est donnée dans le paragraphe 6.

b - Action de l'oxygène

En vue d'examiner l'influence sur la réaction à 24°C de l'oxygène adsorbé préalablement, la surface d'un catalyseur fraîchement préparé a été saturée par ce gaz à 24°C sous une pression de 12 torrs. A l'équilibre, la quantité fixée est de $0,9 \text{ cm}^3/\text{g}$ (tableau II). Après désorption jusqu'à 10^{-6} torr à la même tempé-

rature, $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$ reste adsorbé. La conductivité du solide ne varie pas au cours de ce traitement. Le solide ainsi traité possède une activité intérieure à celle du solide fraîchement préparé (figure 16). La diminution de l'activité peut s'expliquer par le fait que l'oxygène et l'oxyde de carbone s'absorbent sur les mêmes sites et que l'oxygène préalablement adsorbé ne peut pas réagir avec $\text{CO}_{(g)}$, car la quantité de CO_2 formé est la même que celle obtenue avec le catalyseur non traité par l'oxygène (chapitre II). Le traitement préalable par l'oxygène diminue donc le nombre des sites actifs de la réaction.

5 - ACTION DE L'OXYGÈNE PRÉALABLEMENT ADSORBE À 250°C

Dans le but d'examiner l'activité du solide préalablement traité par l'oxygène à 250°C, un échantillon de l'hydroaluminat de nickel a été décomposé à 250°C sous vide (10^{-6} torr) et ensuite soumis à l'action de l'oxygène à la même température sous une pression de 160 torrs pendant 24 heures. Après ce traitement, le solide est refroidi à la température de la réaction (24°C) et puis dégazé à 24°C jusqu'à obtention d'une pression de 10^{-6} torr. La quantité d'oxygène fixée irréversiblement est de $3,5 \text{ cm}^3/\text{g}$. La conductivité électrique du solide est de $1,3 \times 10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ à 24°C au lieu de $4 \times 10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ pour le catalyseur fraîchement préparé. Ce solide ne possède aucune activité catalytique pour la réaction d'oxydation de CO.

Lorsque le même échantillon est porté à 250°C sous vide (10^{-6} torr) pendant 24 heures et ensuite refroidi à la température de la réaction (24°C), tout l'oxygène préalablement adsorbé est presque désorbé. Le solide obtenu présente une conductivité électrique de $5,2 \times 10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ donc du même ordre de grandeur que la conductivité initiale ($4 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et retrouve une fraction de l'activité catalytique initiale.

La figure 16 représente les transformées linéaires de la loi du premier ordre pour des expériences réalisées à 24°C avec des mélanges stoechiométriques de pression initiale 2,58 torrs au contact du catalyseur fraîchement préparé et de ceux préalablement traité par l'oxygène. Cette figure montre que l'activité catalytique du solide préalablement traité par l'oxygène à 250°C et désorbé à

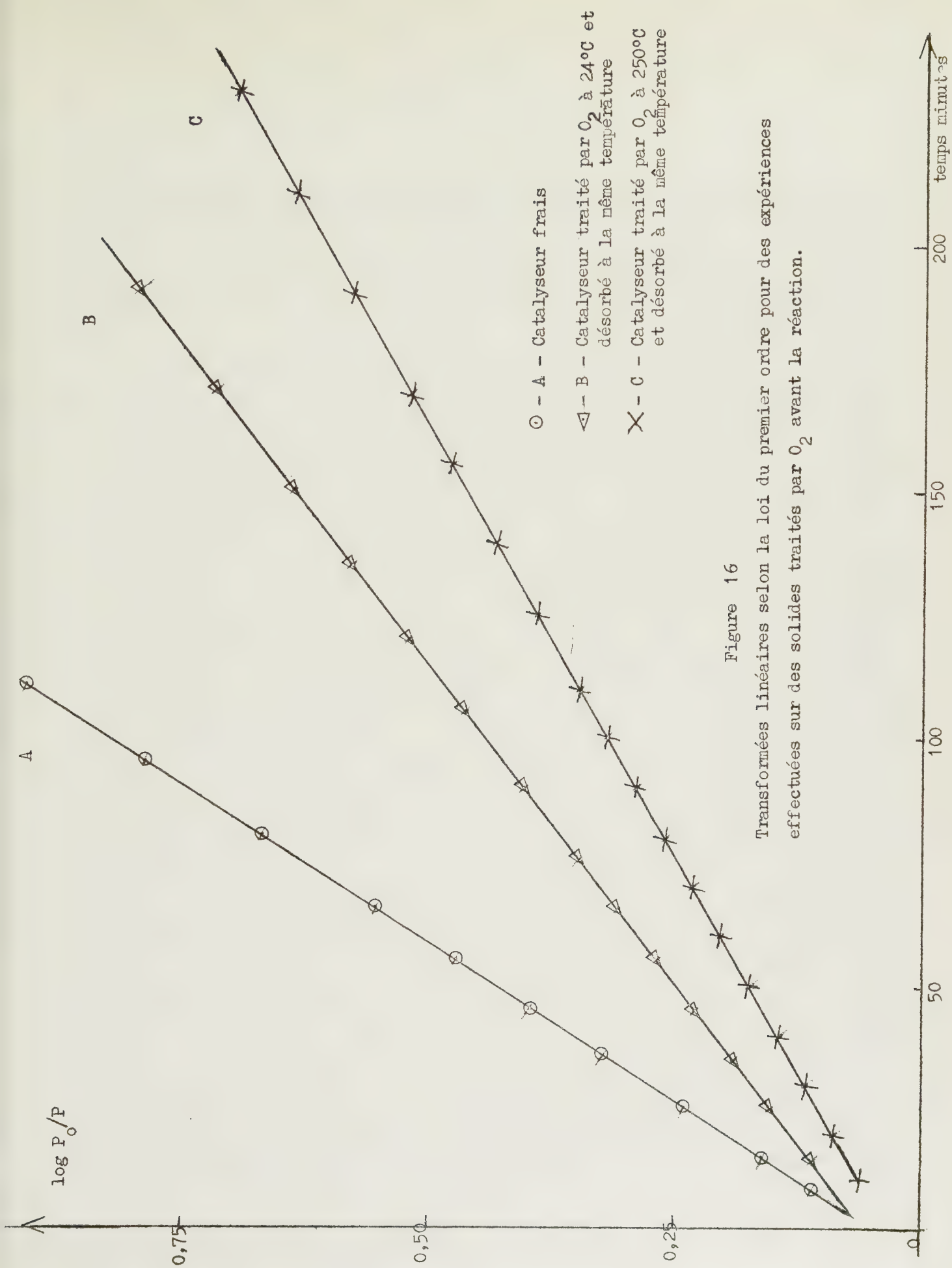


Figure 16

Transformées linéaires selon la loi du premier ordre pour des expériences effectuées sur des solides traités par O_2 avant la réaction.

la même température, est inférieure à celle de l'échantillon contenant de l'oxygène à 24°C.

Pour interpréter les résultats obtenus avec le catalyseur traité par l'oxygène à 250°C, il faut tenir compte de l'effet du support. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cet effet.

L'hypothèse d'une combinaison chimique entre phase supportée et support expliquerait aisément les modifications des propriétés de la phase active. Mais les nouvelles phases formées sans doute localisées à la surface de contact entre les deux phases principales, et probablement non stoechiométriques, sont difficiles à mettre en évidence ⁽¹⁶⁾. Dans le cas de l'oxyde de nickel supporté par l'alumine, la combinaison chimique qui peut se former, est l'aluminate de nickel NiAl_2O_4 . Les analyses effectuées par diffraction des rayons X et d'électrons sur l'échantillon chauffé à 250°C en présence de l'oxygène, n'ont pas révélé la présence de NiAl_2O_4 . Dans la troisième partie, il est montré que la phase spinelle commence à apparaître à 850°C par le chauffage de l'hydroaluminate de nickel à l'air. Enfin, le fait que dans le cas du catalyseur traité par l'oxygène à 250°C et désorbé à 24°C, qui est totalement inactif, la désorption de l'oxygène à 250°C restaure une partie de son activité catalytique, ce qui indique qu'une combinaison entre NiO et Al_2O_3 ne saurait se produire et ensuite se détruire.

Dans le cas où le support est un semi-conducteur, un transfert d'électrons peut avoir lieu entre phase supportée et support à travers leur surface de contact, avec modification des propriétés de surface. Le support joue alors le rôle d'un promoteur électronique, et toute modification du support, notamment par dopage, change les propriétés catalytiques de la phase supportée ⁽⁵³⁾. SCHWAB et Coll ^(54,55,56,57) ont montré de tels effets pour les métaux Ni, Ag, Co déposés sur ZnO ou Al_2O_3 et SZABO et Coll ^(58,59,60) pour Ni déposé sur TiO_2 ou NiO . Ainsi ⁽⁵⁸⁾, l'énergie d'activation de la déshydrogénation de l'acide formique sur Ni/ NiO varie dans deux directions opposées selon que l'on augmente ou diminue par dopage la conductivité du support NiO . L'activité augmente avec la conductivité du support. Dans notre cas, il est peu raisonnable d'admettre l'hypothèse du transfert électronique, néfaste à l'activité catalytique, entre Al_2O_3 et NiO à 250°C en présence

d'oxygène comme il a été montré dans le chapitre II, car l'alumine présente une conductivité très faible à cette température, surtout en présence d'oxygène ⁽⁶¹⁾.

Une autre hypothèse consiste à mettre en cause une modification essentiellement texturale du catalyseur. P.SABATIER ⁽⁶²⁾ définissait le rôle de ce que nous nommons actuellement support d'un catalyseur : "Le désir d'accroître les surfaces actives des catalyseurs solides a conduit à les disséminer par des matières inertes poreuses, telles que la pierre ponce, la terre d'infusoires ou divers sels minéraux.". Il est certain que le support augmente très fortement l'état de division du catalyseur, c'est-à-dire son aire spécifique (en m^2/g) et par suite, la catalyse étant un effet de surface, son activité spécifique (par g), dans la mesure où la nature de la surface active n'est pas modifiée ⁽⁵³⁾.

L'explication de la désactivation du solide $2 NiO + Al_2O_3$ traité par O_2 à $250^\circ C$ et désorbé à $24^\circ C$, consiste probablement à la mettre au compte de la diminution de l'état de division de la surface active. L'analyse effectuée par rayons X pour l'échantillon fraîchement préparé a montré que NiO est à l'état très divisé. Ceci a été également constaté par L.ESCARD ⁽³¹⁾. Le catalyseur utilisé dans ce travail présente une surface spécifique mesurée par l'adsorption de l'azote de $254 m^2/g$, lorsqu'il est fraîchement préparé par décomposition de l'hydroaluminat de nickel à $250^\circ C$ sous vide (10^{-6} torr). Cependant le catalyseur traité ensuite à $250^\circ C$ par l'oxygène et refroidi à $24^\circ C$ en présence de ce gaz, ne présente qu'une surface spécifique de $160 m^2/g$. Cette diminution pourrait être due au frittage du catalyseur.

Comme le solide traité par l'oxygène à $250^\circ C$, et dégazé à la même température (surface spécifique de $230 m^2/g$) retrouve une certaine activité sans que celle-ci soit comparable à l'activité initiale, il semblerait qu'en plus du frittage intervienne un phénomène d'interdiction de l'accès vers la surface active par de l'oxygène qui reste adsorbé à $250^\circ C$ puis à $24^\circ C$. Lorsque ce gaz est éliminé à $250^\circ C$, l'accessibilité vers la surface active se manifeste par la réapparition de l'activité catalytique, mais celle-ci du fait du frittage ne peut atteindre celle du catalyseur préparé dans les conditions habituelles (à $250^\circ C$ sous vide, 10^{-6} torr).

6 - ACTION DE L'OXYGENE INITIALEMENT EXCEDENTAIRE DANS LE SOLIDE.

L'excès d'oxygène par rapport à la stoechiométrie du solide, joue un grand rôle sur les propriétés électriques du catalyseur comme il a été montré dans le chapitre II. Cet excès d'oxygène qui ne peut être ôté par l'action du vide (10^{-6} torr) à 250°C , est enlevé par l'action de l'oxyde de carbone. La quantité éliminée augmente lorsque la température du traitement par CO s'accroît de 24°C jusqu'à 120°C (tableau III). Le tableau III montre également la variation de la conductivité du solide et de la quantité d'oxygène excédentaire enlevé. Il serait donc intéressant d'étudier l'influence de l'oxygène excédentaire dans le solide sur l'activité catalytique.

L'activité catalytique à 24°C du solide préalablement traité par CO à des températures allant de 24°C à 120°C (après chaque traitement le solide étant régénéré à 250°C sous vide), diminue régulièrement comme le montre la figure 17. Cette figure représente les transformées linéaires de la loi du premier ordre pour des expériences réalisées à 24°C avec des mélanges stoechiométriques de pression initiale de 2,58 torrs au contact du catalyseur ainsi traité. L'enlèvement de l'oxygène excédentaire du solide par CO, qui diminue la conductivité électrique du solide (tableau III), diminue donc également son activité catalytique. La conductivité électrique de ce solide demeure très faible durant la réaction, ce qui ne permet pas d'envisager l'adsorption de l'oxygène du mélange réactionnel sous forme ionique au cours de la réaction.

Ainsi, plus la conductivité électrique du solide est faible, plus son activité catalytique est faible. D'après VOLKENSTEIN ⁽⁶⁾, la variation parallèle de l'activité et de la conductivité peut se produire dans le même sens ou en ~~sans~~ opposé, suivant le type de la réaction (réaction de la classe "n" ou de la classe "p") et le type du semi-conducteur (n ou p). Dans le cas d'une réaction de la classe "n" se produisant sur un semi-conducteur "n", ou d'une réaction "p" sur un semi-conducteur "p", la conductivité et l'activité doivent varier dans le même sens. Inversement, dans le cas d'une réaction de la classe "n" se produisant sur un semi-conducteur "p" ou d'une réaction "p" se produisant sur un semi-conducteur "n", les variations doivent se produire en sens opposés.

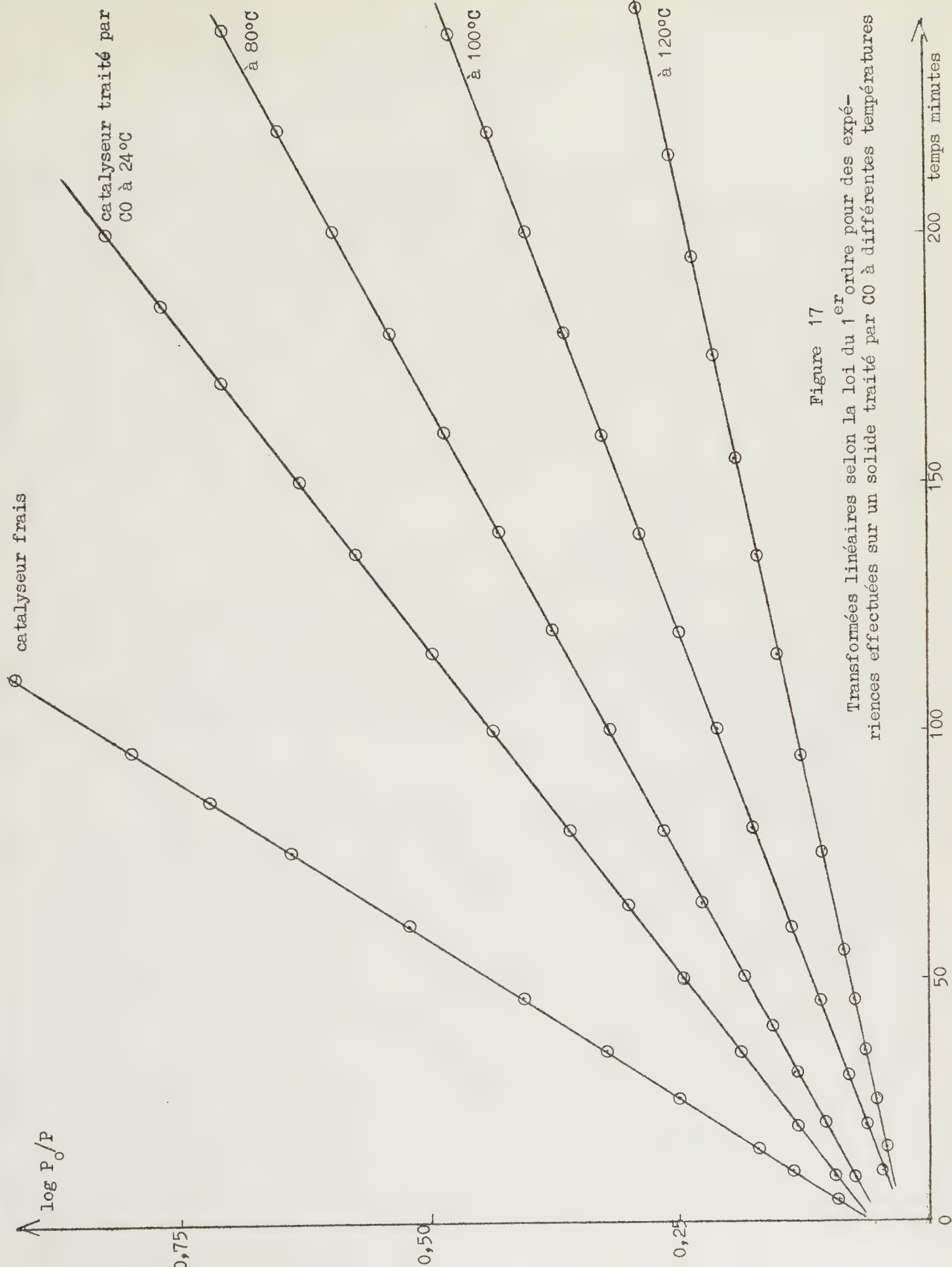


Figure 17

Transformées linéaires selon la loi du 1^{er} ordre pour des expériences effectuées sur un solide traité par CO à différentes températures

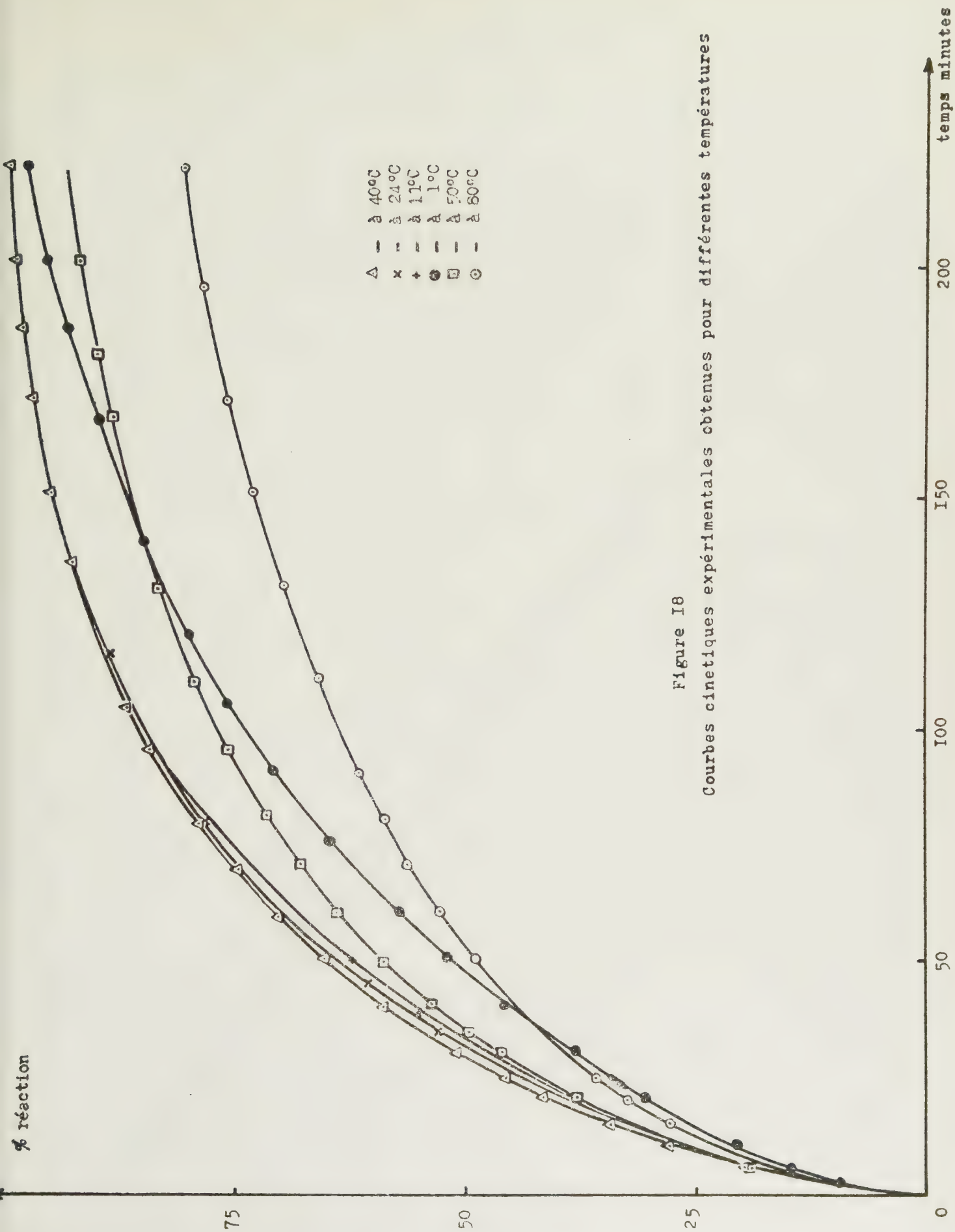
Comme dans notre cas, la conductivité et l'activité varient dans le même sens et comme le solide est un semi-conducteur "p", la réaction est de la classe "p". Ce résultat permettrait d'envisager une relation entre l'activité catalytique et la conductivité électrique du solide, si d'autres facteurs n'intervenaient pas. En particulier, lorsque la surface du catalyseur est recouverte initialement par l'oxygène à 250°C (désorption à 24°C) ce qui parallèlement augmente son caractère "p", l'activité catalytique devrait être considérable, alors qu'en fait le catalyseur est totalement inactif. Aussi est-il préférable de rechercher une corrélation entre la quantité d'oxygène initialement excédentaire présent dans le catalyseur et l'activité catalytique plutôt qu'entre cette dernière et la conductivité électrique.

Il faut remarquer enfin que l'oxygène fixé à 24°C, sur le solide, conduit à un affaiblissement de l'activité catalytique.

L'activité catalytique accrue du solide fraîchement préparé, donc contenant un excès d'oxygène sous forme ionique, doit peut-être être reliée à la présence d'oxygène en excès sur la surface. Il a été constaté que cet oxygène diminue l'affinité du solide vis-à-vis de l'adsorption de CO_2 (chapitre I). La présence d'oxygène excédentaire peut probablement aussi jouer un rôle dans la vitesse de destruction du $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ par CO.

7 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA VITESSE DE LA REACTION

Les courbes cinétiques représentées sur les figures 18 et 19 ont été obtenues pour des mélanges stoechiométriques de pression initiale 2,58 torrs à des températures comprises entre 1°C et 80°C, en présence, chaque fois, d'un catalyseur fraîchement préparé. Il importe de remarquer que la vitesse de la réaction augmente entre 1°C et 11°C, puis reste constante entre 11°C et 40°C, enfin elle diminue au-delà de 40°C, de sorte que la réaction est plus rapide à 1°C qu'à 80°C. L'ordre de la réaction est égal à l'unité entre 1°C et 40°C (figure 19), alors qu'il est de 1,2 à 50°C et de 1,5 à 80°C. La pente des droites de la figure 19, c'est-à-dire la constante de vitesse, indique une valeur presque nulle de l'énergie d'activation de la réaction entre 11°C et 40°C. Comme pour toutes les températures dans le domaine de 1°C à 80°C, la vitesse initiale est la même, l'énergie



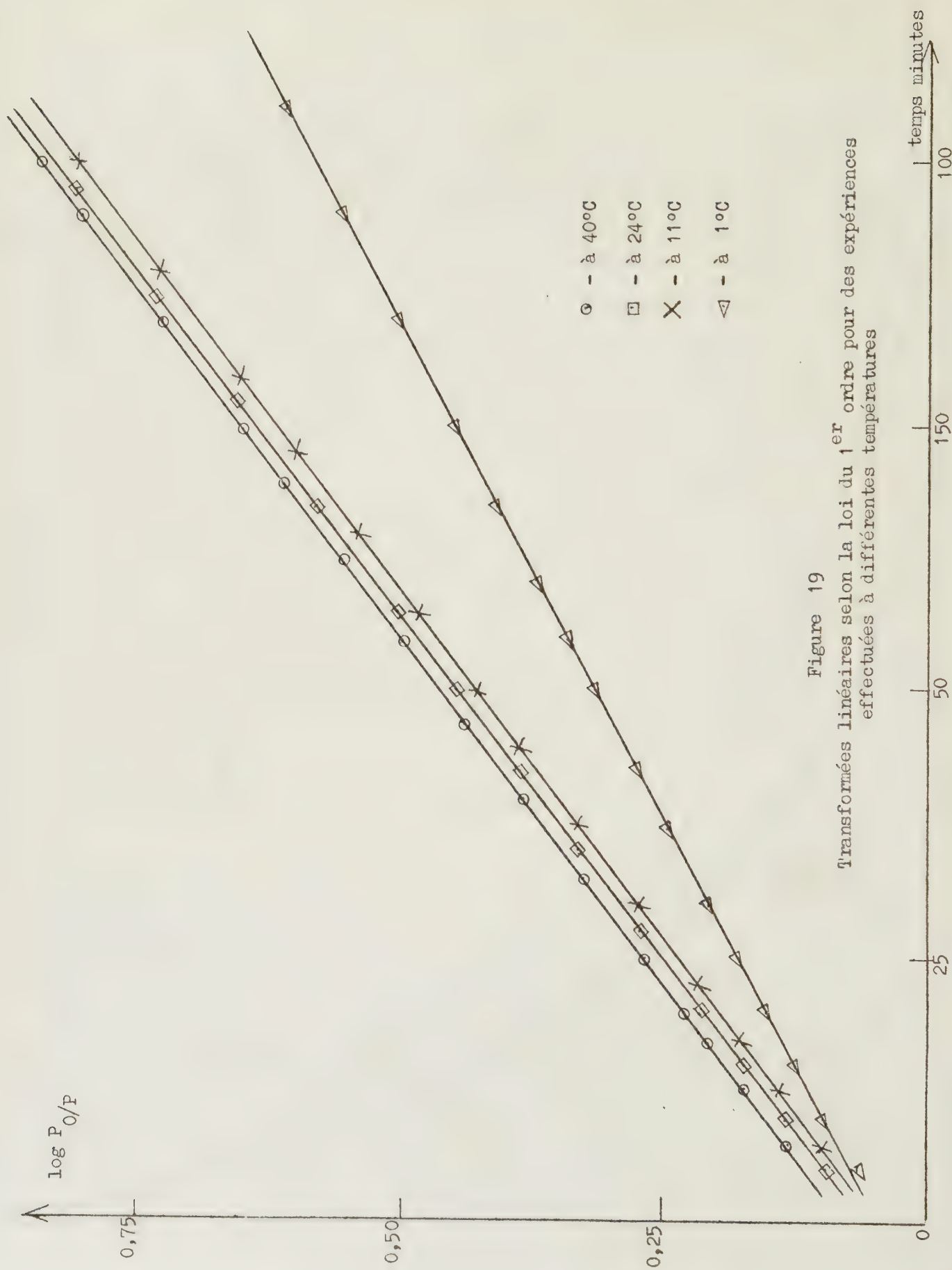


Figure 19
Transformées linéaires selon la loi du 1^{er} ordre pour des expériences effectuées à différentes températures

d'activation initiale de la réaction est nulle.

La décroissance de l'activité catalytique en fonction de la température s'explique également par la modification des propriétés de la surface du solide par suite de l'interaction entre CO du mélange réactionnel et O^- en excès sur la surface du catalyseur. Lorsque la température à laquelle est réalisée la réaction augmente, l'interaction entre CO et O^- s'accroît (tableau III), ce qui conduit à une diminution de la quantité d'oxygène excédentaire. Cette diminution influe sur la vitesse de la destruction de $CO_3^-(ads)$ par CO et sur la désorption du gaz carbonique.

8 - CONDUCTIVITE DU SOLIDE DURANT LA REACTION D'OXYDATION

L'étude de la variation de la conductivité électrique du solide au cours de la réaction d'oxydation de CO apporte quelques lumières sur le mécanisme de cette réaction. L'interprétation des résultats de cette étude nécessitent certaines connaissances apportées par les mesures de conductivité en présence des gaz purs (chapitre II), il est préférable de les présenter dans cet ordre.

L'adsorption des gaz tels que CO_2 et O_2 , à $24^\circ C$, par le catalyseur fraîchement préparé se fait sans variation de conductivité. Par contre, au cours de l'adsorption de CO à la même température, la conductivité diminue de $4 \times 10^{-9} \Omega cm)^{-1}$ jusqu'à $4,5 \times 10^{-12} (\Omega cm)^{-1}$. Cette diminution de la conductivité a été attribuée à l'extraction par CO de l'oxygène initialement en excès dans le solide.

La variation de la pression des réactifs, au cours de la réaction, a été suivie en même temps que la variation de la conductivité.

L'hydroaluminat de nickel est disposé entre les deux électrodes de la cellule de mesure (première partie). L'échantillon n'est tassé par l'électrode supérieure qu'après la déshydratation à $250^\circ C$ sous vide (10^{-6} torr). Sa quantité est alors réduite à 200 mg de $2NiO + Al_2O_3 + 0,6H_2O$. Pour une surface d'électrode de $0,7 cm^2$, l'épaisseur de la poudre comprimée est de 5 mm. Pendant la réaction, suivie dans le temps par la mesure de la pression à la jauge de McLeod, l'ensemble piston-électrode supérieure est relevé après chaque mesure de conductivité.

Les variations du taux de la réaction et de la conductivité en fonction du temps sont représentées sur les figures 20 et 21 pour un catalyseur fraîchement préparé et pour un catalyseur régénéré quatre fois. Comme le montrent les courbes de ces graphiques, quelle que soit la nature du catalyseur, l'introduction du mélange réactionnel provoque une faible augmentation de la conductivité suivie par une diminution très lente jusqu'à la fin de la réaction.

Le tableau VIII montre que la conductivité du solide mesurée à 24°C sous vide diminue après chaque régénération à 250°C (10^{-6} torr). La valeur $2,2 \times 10^{-10}$ ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹ enregistrée pour le catalyseur régénéré quatre fois, n'est plus abaissée par les régénérations ultérieures.

TABLEAU VIII

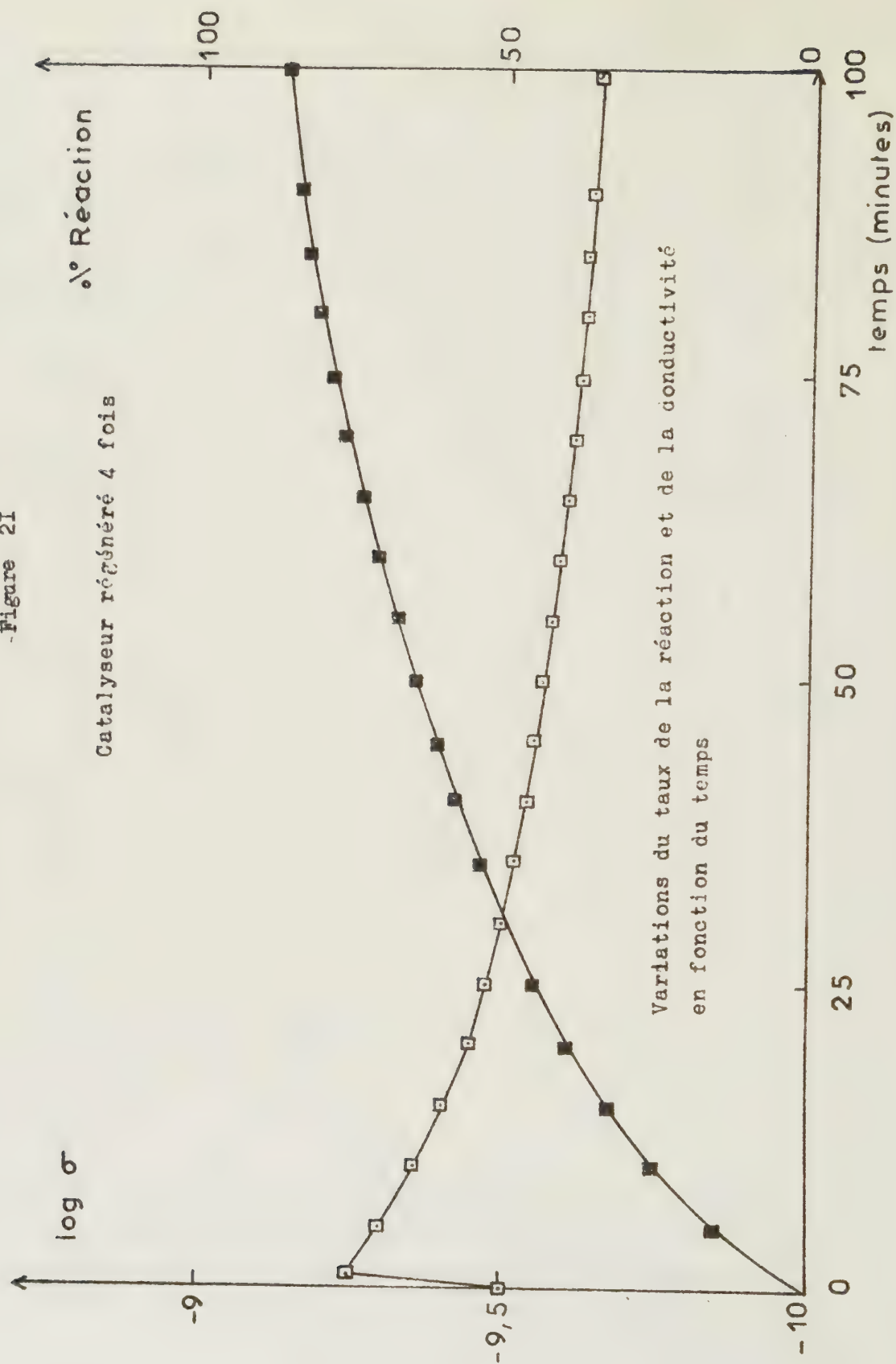
Nature du catalyseur	Fraîchement préparé	Régénéré			
		1 fois	2 fois	3 fois	4 fois
Conductivité ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹	$3,2 \times 10^{-9}$	$8,9 \times 10^{-10}$	$6,5 \times 10^{-10}$	$4,2 \times 10^{-10}$	$2,2 \times 10^{-10}$

Cette diminution de la conductivité ne peut être due qu'à l'extraction de l'oxygène du solide (O^-) par le CO du mélange réactionnel. La quantité d'oxygène ainsi enlevée, doit être faible puisqu'elle n'est pas décelable à la balance McBain. RANC⁽⁵¹⁾ a, au contraire, observé une augmentation de la conductivité au cours de la réaction d'oxydation de CO au contact de l'oxyde de nickel pur, par suite de la fixation de

Figure 20



Figure 21



l'oxygène en excès sur la surface du catalyseur qui n'en contenait pas lorsqu'il était fraîchement préparé.

L'augmentation de la conductivité du solide dès l'introduction des réactifs, pourrait confirmer la formation du complexe $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ selon l'équation

[8] :



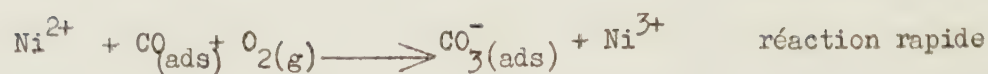
Lorsque le mélange réactionnel est admis sur le catalyseur, l'oxygène ne peut s'adsorber sous forme ionique mais l'oxyde de carbone s'adsorbe selon l'équation :



et réagit ensuite rapidement avec O_2 selon l'équation [8]. La réaction [1] conduit à la diminution du nombre de trous positifs. Cette diminution est compensée par la réaction [8]. L'accroissement de la conductivité, au cours de la première minute, de $3,2 \times 10^{-9}$ à $7,14 \times 10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ (figure 20) ne peut être dû qu'à la réaction [8]. Le recouvrement de la surface par $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ atteint rapidement une valeur stationnaire. La diminution de la conductivité au cours du temps est alors due à la réaction [1] et à la diminution progressive de la concentration en $\text{CO}_3^-(\text{ads})$. Au terme des premières minutes, la fraction de la surface inoccupée par l'oxygène excédentaire est saturée par $\text{CO}_3^-(\text{ads})$. La conductivité est donc maximale. Ensuite $\text{CO}(\text{g})$ vient décomposer ces $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ en donnant $\text{CO}_2(\text{g})$ et ads . Le gaz carbonique adsorbé bloque des sites qui ne sont donc plus disponibles pour que s'y forment ultérieurement des ions CO_3^- . Le nombre de $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ diminue donc au cours du temps, du fait de l'auto-inhibition par CO_2 engendré et la conductivité diminue. Ces résultats confirment le mécanisme réactionnel décrit dans le chapitre III.

9 - MECANISME DE LA REACTION D'OXYDATION

En tenant compte des résultats obtenus dans l'étude de l'adsorption des gaz purs, de l'interaction des gaz adsorbés à la surface du solide, des résultats cinétiques et des mesures électriques, le mécanisme réactionnel serait le suivant :



Cette dernière réaction est proposée comme étape de vitesse déterminante. Cependant les ions O^- superficiels qui existent initialement en excès sur la surface du solide, sans modifier le mécanisme catalytique, influent sur l'adsorption de CO , O_2 et CO_2 et probablement sur la décomposition de $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ et ont de ce fait une action bénéfique sur l'activité catalytique sans modifier l'ordre réactionnel.

10 - CONCLUSIONS

L'étude cinétique de la réaction a montré une décroissance de l'activité du catalyseur après régénération à 250°C sous vide. L'activité minimale est atteinte après trois ou quatre expériences de catalyse suivies chacune d'une régénération.

L'ordre un, observé en cours de la réaction, ne peut être attribué à l'un ou l'autre des réactifs. Il est vraisemblable qu'un processus perturbateur intervient en cours d'évolution. Les informations cinétiques recueillies à l'instant initial conduisant à un ordre global et des ordres partiels sensiblement nuls au temps zéro, la diminution de la vitesse de la réaction au cours du temps a été attribuée principalement à un phénomène d'autoinhibition par le gaz carbonique formé qui reste adsorbé.

Les résultats d'expériences faisant appel à la présence de CO_2 à l'état adsorbé ou en phase gazeuse, confirment l'hypothèse d'autoinhibition par CO_2 adsorbé. L'augmentation de l'ordre de la réaction, enregistrée lorsque le CO_2 n'est pas éliminé, démontre le caractère apparent de l'ordre un observé dans des conditions expérimentales particulières (piège à azote liquide. température réactionnelle de 20°C .).

Le solide $2\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ traité par l'oxygène à 24°C et évacué à la même température possède une activité catalytique inférieure à celle du solide fraîchement préparé. Ce résultat s'explique par le fait que le CO et l'oxygène se concurrencent mutuellement dans l'adsorption et que l'oxygène préalablement adsorbé ne peut pas réagir avec CO gazeux. Le traitement préalable par l'oxygène diminue donc le nombre des sites actifs de la réaction.

Le solide $2\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ traité par l'oxygène à 250°C et dégazé à 24°C , qui contient un nombre de trous positifs Ni^{3+} plus important que le catalyseur fraîchement préparé, ne possède aucune activité. Le solide ainsi traité présente une surface spécifique de $160\text{ m}^2/\text{g}$ au lieu de $254\text{ m}^2/\text{g}$. Comme ce solide retrouve une fraction de son activité initiale lorsqu'il est dégazé à 250°C , il semblerait qu'en plus du frittage intervienne un phénomène d'interdiction de l'accès vers la surface active par l'oxygène qui reste adsorbé à 250°C puis à 24°C . Après désorption à 250°C , l'accessibilité vers la surface se manifeste par la réapparition de l'activité catalytique et l'augmentation de la surface spécifique de $160\text{ m}^2/\text{g}$ jusqu'à $230\text{ m}^2/\text{g}$ mais l'activité catalytique du fait du frittage, ne peut atteindre celle du catalyseur fraîchement préparé.

Les ions $\text{O}_{(\text{ads})}^-$ qui existent initialement sur la surface du solide, sans modifier le mécanisme catalytique, influent sur l'adsorption des différents gaz (CO , O_2 et CO_2) et, par suite, ont une action sur la vitesse de la réaction d'oxydation. Il a été montré que lorsque la température réactionnelle s'élève de 10 à 80°C , la vitesse diminue de manière analogue que lorsque le catalyseur est traité par CO avant la réaction, ce qui a pour effet de diminuer la quantité d'oxygène excédentaire.

L'activité catalytique importante du solide fraîchement préparé doit peut-être être reliée à la présence d'oxygène en excès sur la surface. La présence de cet oxygène diminue l'affinité du catalyseur vis-à-vis du gaz carbonique, inhibiteur de la réaction, et joue probablement un rôle dans la destruction de $\text{CO}_3^-_{(\text{ads})}$ (espèce intermédiaire) par le CO.

TROISIEME PARTIE

ACTIVITE CATALYTIQUE DE NiAl_2O_4 ET $\text{NiO} + \text{NiAl}_2\text{O}_4$

CHAPITRE I

PHASE SPINELLE

Les spinelles ne sont pas intéressants du seul point de vue théorique mais jouent également un rôle important en technologie. Leur importance est évidemment fondamentale en magnétisme, par l'existence des ferrites (qui sont des spinelles contenant du fer), mais une connaissance des propriétés des spinelles et spécialement des conditions dans lesquelles ils se forment est d'un grand intérêt, par exemple, en catalyse.

Les sesquioxides à l'état solide réagissent très facilement à haute température avec les oxydes de métaux bivalents, en formant des spinelles, à la structure cubique particulière (⁶³). Par exemple, l'alumine forme à haute température avec différents oxydes des composés de type spinelle comme NiAl_2O_4 , MgAl_2O_4 à 850°C et LiAlO_2 à 900°C. La caractéristique commune à ces composés est leur aptitude à dissoudre l'alumine à haute température en proportion importante (⁶⁴).

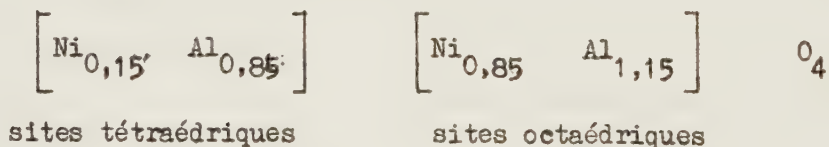
De nombreux auteurs (^{23, 25, 65, 66}) ont étudié la formation du NiAl_2O_4 . La plupart d'entre eux ont constaté que ce composé commence à se former à l'air à partir de 800°C. MILLIGAN et MERTEN (²⁷) ont montré que le spinelle NiAl_2O_4 se forme au-dessus de 700°C. YASHITOMI, KODAKA, MORITA et YAMAMOTO (²⁵) ont constaté dans leurs expériences sur le système $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ préparé par la méthode des mélanges de deux oxydes, que la susceptibilité magnétique est proportionnelle à la concentration en NiAl_2O_4 formé. Elle commence à augmenter à partir d'une température de frittage $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ de 800°C. Ils pensent qu'au dessous de 800°C, le NiO ajouté reste non combiné et qu'à partir de 800°C environ, NiAl_2O_4 commence à se former.

Le spinelle stoechiométrique NiAl_2O_4 est stable à toutes températures jusqu'à la fusion (1900°C). Le paramètre cristallin est toujours égal à 8,043 Å (⁶⁶). Dans les échantillons pour lesquels le rapport des constituants $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est supérieur à un, il a été observé la présence de deux phases, NiO et

NiAl_2O_4 . Leurs paramètres cristallins demeurent inchangés à toutes températures. L'oxyde de nickel n'est donc pas soluble dans le spinelle. Au contraire, la solubilité de l'alumine dans le spinelle, qui est sensiblement nulle jusqu'à 1300°C , croît ensuite rapidement avec la température. Au point de fusion (1900°C), la solution solide limite renferme les proportions moléculaires de 80 % d' Al_2O_3 et 20% de NiO (⁶⁶).

La répartition des cations dans les spinelles a été étudiée par plusieurs auteurs (^{67, 68, 69,}) qui ont classé les spinelles de type $\text{Me}^{2+} \text{Me}^{3+}_2 \text{O}_4$ en trois catégories : a - spinelle normal dans lequel les ions bivalents occupent les sites tétraédriques et les ions trivalents les sites octaédriques comme MgAl_2O_4 . b - Spinelle inversé dans lequel les sites tétraédriques du spinelle sont occupés exclusivement par les ions trivalents, les cations bivalents partageant les sites octaédriques avec le reste des ions trivalents comme dans NiGa_2O_4 . c - Spinelle particulièrement inversé, où les ions bivalents se partagent avec les ions trivalents les deux sortes de sites, comme dans NiAl_2O_4 .

La distribution quantitative des cations dans NiAl_2O_4 serait (^{64, 68}) :



D'après STONE (⁶⁷), le taux d'inversion de NiAl_2O_4 est de 75 %.

I - PREPARATION DU SPINELLE NiAl_2O_4 .

Dans la deuxième partie (chapitre I), il a été constaté que l'hydroaluminate de nickel ($2\text{NiO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 8,2 \text{H}_2\text{O}$) est stable sous (10^{-6} torr) jusqu'à la température de 178°C . A 250°C , il se décompose entièrement en NiO et Al_2O_3 . Pour les échantillons décomposés dans l'air à différentes températures, les diagrammes de diffraction X indiquent que la formation du spinelle commence à 850°C . A 1000°C , les échantillons sont encore mieux cristallisés. Le NiO en excès existe

à côté du spinelle, ce qui montre que l'oxyde de nickel n'est pas soluble dans la phase spinelle.

En vue d'obtention d'un spinelle stoechiométrique, un autre échantillon de l'hydroaluminat de nickel dont le rapport des constituants $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est égal à un, a été préparé par la méthode décrite dans la deuxième partie (chapitre I). Cet échantillon correspond à la formule $\text{NiO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 5,5 \text{ H}_2\text{O}$ mais le diagramme de diffraction X a montré qu'il s'agissait d'un mélange d'hydroaluminat de nickel et de boehmite et non pas d'un hydroaluminat de nickel au rapport $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$. Le même résultat a été constaté par MERLIN ⁽³⁵⁾.

La décomposition dans l'air à 1000°C pendant 17 heures de l'échantillon d'hydroaluminat de nickel + boehmite, donne le spinelle NiAl_2O_4 stoechiométrique, bien cristallisé, d'une couleur bleu-ciel et d'une surface spécifique de $58 \text{ m}^2/\text{g}$ mesurée par la méthode de B.E.T. au moyen de l'adsorption d'azote à la température de l'azote liquide.

Le spinelle NiAl_2O_4 obtenu selon cette méthode a été utilisé dans les expériences décrites dans les chapitres suivants.

2 - TEST DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE DU SPINELLE NiAl_2O_4

En vue d'examiner l'activité catalytique de NiAl_2O_4 un échantillon de 300 mg de ce solide a été mis dans le réacteur au contact du mélange réactionnel $(\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2)$ à des différentes températures. Il a été constaté qu'il permet à la réaction de s'effectuer d'une façon lente à partir de 250°C . A 300°C , la vitesse de la réaction est appréciable (le taux de réaction est de 33 % en 4 heures). La température choisie pour la réaction d'oxydation de CO en présence du spinelle est de 350°C . Afin d'aborder le mécanisme réactionnel, nous étudions la chimisorption des différents gaz O_2 , CO et CO_2 (chapitre II) et la cinétique de la réaction (chapitre III).

3 - CONCLUSIONS

La formation du spinelle NiAl_2O_4 à partir de l'hydroaluminat de nickel commence à 850°C environ dans l'air. L'oxyde de nickel n'est pas soluble dans la phase spinelle. Le spinelle NiAl_2O_4 possède une activité catalytique appréciable à partir de 300°C .

CHAPITRE II

ETUDE DE LA CHIMISORPTION DES GAZ PURS O_2 , CO et CO_2 SUR LESPINELLE $NiAl_2O_4$

La plupart des expériences sur la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone ont été effectuées à $350^\circ C$ au contact du catalyseur ($NiAl_2O_4$) soumis à l'action du vide (10^{-6} torr) pendant 15 heures à la même température. Il est donc logique d'étudier, à $350^\circ C$, la chimisorption des différents gaz (O_2 , CO et CO_2): Tous les gaz ont été introduits dans l'enceinte réactionnelle sous une pression de 20 torrs.

Le spinelle $NiAl_2O_4$, de couleur bleu-ciel, présente à $350^\circ C$ sous vide (10^{-6} torr) une conductivité électrique très faible inférieure à la limite de mesure de l'appareil.

1 - CHIMISORPTION DE L'OXYGENE

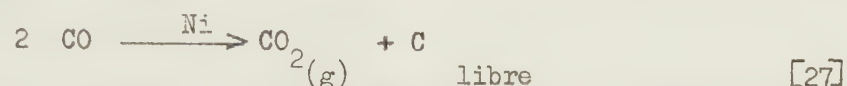
La quantité de ce gaz adsorbé à l'équilibre à $350^\circ C$, par le spinelle, est de $0,9 \text{ cm}^3/\text{g}$. Cette faible quantité se sésorbe entièrement par la mise sous vide (10^{-6} torr) de l'échantillon à $350^\circ C$. La conductivité du solide en présence de l'oxygène demeure très faible. Il est donc difficile de savoir sous quelle forme s'adsorbe ce gaz.

2 - CHIMISORPTION DE L'OXYDE DE CARBONE

L'étude de la chimisorption de CO par le spinelle a été effectuée à $350^\circ C$ sous différentes pressions. Il a été constaté que l'augmentation du poids de l'échantillon en présence de CO dépend de la pression de ce gaz. Pour les pressions de 20 et de 150 torrs, maintenues pendant 24 heures, l'augmentation du poids est respectivement de 14,2 et de 27 mg/g. Il importe de remarquer que l'équilibre n'est pas atteint en 24 heures. L'échantillon devient presque noir et est attiré par un aimant, bien que le solide fraîchement préparé à $350^\circ C$ sous vide (10^{-6} torr) ne...

soit pas ferromagnétique. La dissolution dans HCl de l'échantillon traité par CO a permis d'observer des particules de carbone flottant à la surface de la solution.

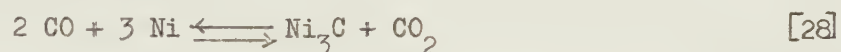
L'oxyde de carbone peut donc à 350°C réduire partiellement le spinelle NiAl_2O_4 en nickel métallique, et se dismuter également selon l'équation :



La présence du gaz carbonique a été détectée dans le piège à azote liquide.

Le nickel divisé évolue, en présence d'oxyde de carbone, vers un système de phases solides nickel-carbone-carbure ⁽⁷⁰⁾ en mettant en jeu les deux réactions suivantes :

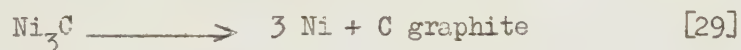
Carburation du nickel



et formation de carbone par décomposition catalytique de CO selon la réaction [27].

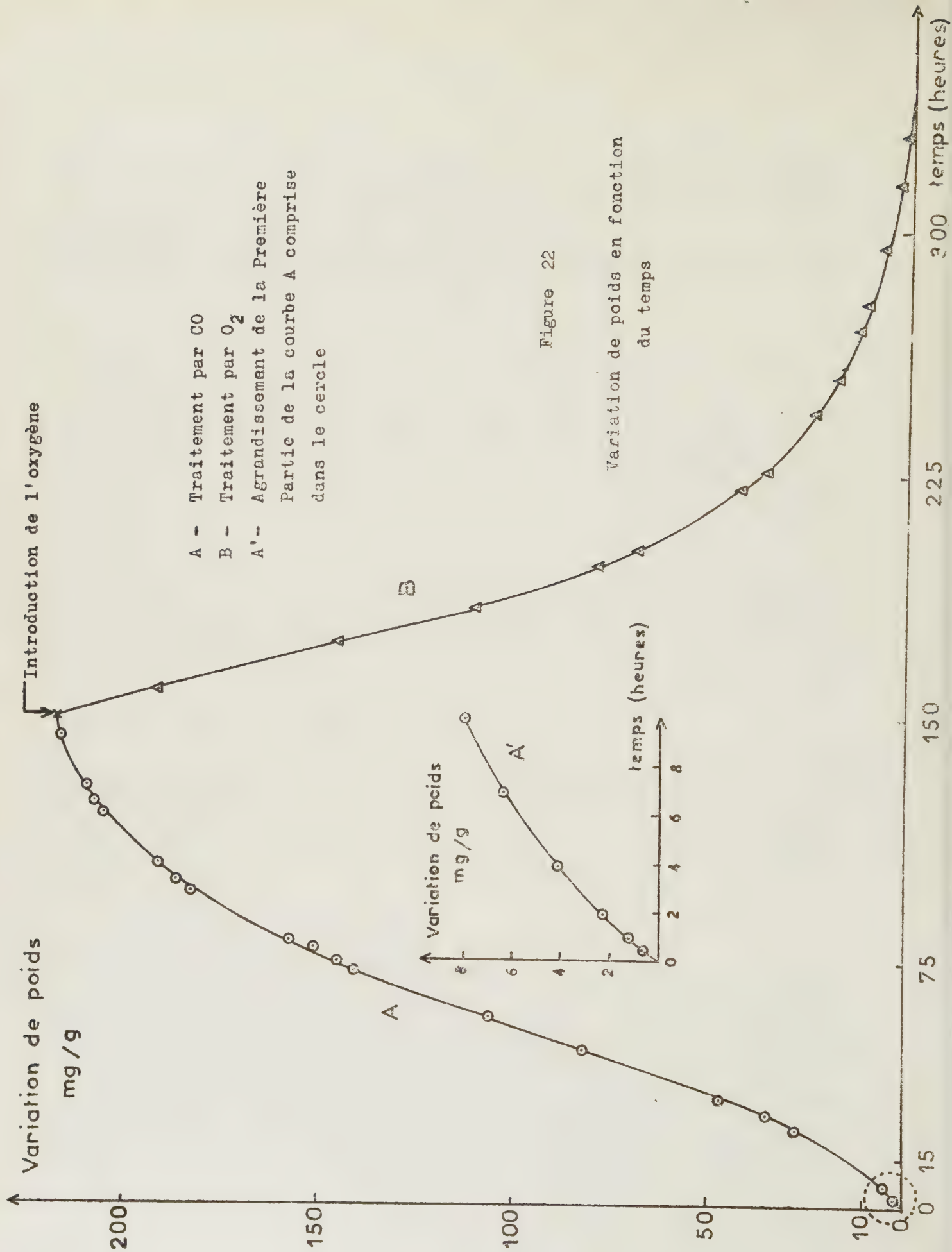
La notion de "carbone libre" n'implique pas une structure cristalline particulière.

La présence du carbone dans le nickel peut résulter de la réaction [27] et de la réaction de dissociation du carbure :



L'analyse par diffraction X effectuée sur l'échantillon réduit et conservé sous vide, n'a pas révélé la présence du carbure de nickel. D'après les travaux antérieurs ⁽⁷¹⁾, le carbure de nickel se forme à des températures inférieures à 340°C . Il semble donc qu'à 350°C , la présence du carbone résulte uniquement de la réaction [27].

La courbe A (figure 22) représente l'augmentation du poids de l'échantillon en mg/g en fonction du temps en heures pendant le traitement de 154,8 mg de catalyseur par CO à 350°C sous une pression initiale de 150 torrs. Il importe de remarquer que durant les premières heures de l'action de CO , l'augmentation du poids de l'échantillon se produit de façon auto-accélérée comme le montre la courbe A'. Ensuite elle se produit avec une vitesse décroissante et tend vers une limite au terme de 150 heures. L'échantillon devient alors tout à fait noir et est attiré par



un aimant tout en présentant à 350°C une conductivité de $10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

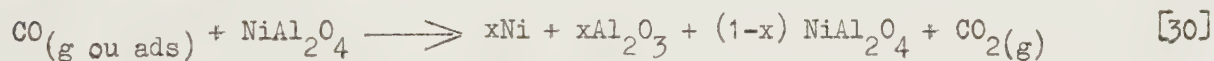
Or la réduction du spinelle soumis à l'action de CO à 350°C en Ni métallique doit conduire à une diminution du poids de l'échantillon. Il semble donc que dès l'apparition de Ni métallique, le CO se décompose selon la réaction de BOUDOUARD, ce qui provoque une augmentation du poids. La réaction de BOUDOUARD se produit ensuite avec une vitesse décroissante du fait de l'occupation des sites nickel par le carbone. L'augmentation de poids de l'échantillon enregistrée au cours du traitement par CO, est donc due à la différence entre le poids de l'oxygène du réseau enlevé sous forme de $\text{CO}_{2(g)}$, condensé dans le piège à azote liquide, et celui du carbone déposé. Après la mise sous vide (10^{-6} torr) de l'échantillon à 350°C, aucune désorption n'est enregistrée.

L'admission de l'oxygène à 350°C sous une pression de 150 torrs sur l'échantillon déjà soumis à l'action de CO, provoque une diminution du poids de l'échantillon jusqu'au poids initial. L'échantillon devient bleu-vert, n'est plus attiré par l'aimant et présente une conductivité très faible, inférieure à la limite de mesure de l'appareil. Après la mise sous vide (10^{-6} torr) de l'échantillon à 350°C, aucune désorption n'est enregistrée.

La disparition de nickel métallique et la présence de CO_2 dans le piège à azote liquide au cours du traitement par l'oxygène de l'échantillon initialement traité par CO, montrent que l'oxygène a réoxydé le Ni métallique en NiO et le carbone en $\text{CO}_{2(g)}$. La diminution du poids de l'échantillon est donc due à la différence entre le poids du carbone enlevé et celui de l'oxygène fixé.

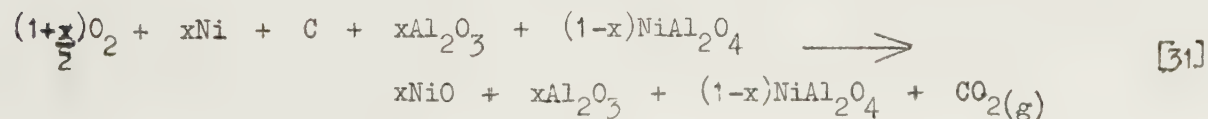
L'analyse par diffraction X de l'échantillon réoxydé a montré la présence de NiO à côté de NiAl_2O_4 .

L'oxyde de carbone réduit donc partiellement le catalyseur à 350°C selon l'équation :



et se décompose selon la réaction [27] .

L'oxygène réoxyde l'échantillon réduit selon l'équation ;



NiO et Al_2O_3 peuvent s'unir pour redonner le spinelle, mais seulement à partir de 800°C (26).

Le spinelle NiAl_2O_4 n'est pas soluble dans l'acide chlorhydrique dilué et il est très légèrement soluble (2%) dans HCl concentré. Par contre NiO y est soluble. La dissolution de l'échantillon réoxydé dans HCl a permis de calculer x , c'est à dire la quantité réduite du catalyseur. Il a été trouvé que x est égal à 60%. Ainsi 60% de NiAl_2O_4 peuvent être réduits par CO (150 torrs) à 350°C .

Lorsque le catalyseur NiAl_2O_4 est soumis à 350°C à l'action de l'oxyde de carbone (2 torrs), la quantité de ce gaz qui est adsorbée en 15 minutes n'est pas décelable à la balance McBain. Il n'y a pas alors de CO_2 condensé dans le piège refroidi par l'azote liquide. Mais lorsque le solide est remis sous vide à la même température (350°C), une faible quantité de CO_2 ($0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$) se condense dans le piège refroidi par de l'azote liquide. Le solide ainsi traité ne contient pas de nickel métallique. Ces résultats s'expliquent probablement par l'existence d'un excès d'oxygène par rapport à la stoechiométrie dans le solide. Cet oxygène peut réagir avec CO à 350°C pour former du gaz carbonique qui reste adsorbé en présence de CO . Puisque le gaz carbonique formé à 350°C par l'interaction entre l'oxyde de carbone et l'oxygène excédentaire du solide ne se désorbe pas en présence de CO mais puisqu'il se désorbe sous vide à la même température, il semblerait que la surface du catalyseur ait des propriétés différentes selon qu'elle contient ou non de l'oxyde de carbone.

3 - CHIMISORPTION DU GAZ CARBONIQUE

A 350°C , sous une pression de 20 torrs, l'adsorption du gaz carbonique par le spinelle n'est pas observée. Il est donc probable que ce gaz n'inhibe pas la réaction d'oxydation.

4 - CONCLUSIONS

Les mesures de la conductivité électrique du spinelle NiAl_2O_4 à 350°C sous vide (10^{-6} torr) ont révélé que ce solide présente une conductivité très faible, inférieure à la limite de mesure de l'appareil. L'étude de la chimisorption, à 350°C , des différents gaz de la réaction (O_2 , CO et CO_2) a montré que

le CO_2 ne s'adsorbe pas alors que l'oxygène s'adsorbe en faible quantité. La conductivité du solide qui demeure très faible en présence d'oxygène (20 torrs), n'a pu être mesurée, ce qui ne permet pas de déterminer la forme sous laquelle se fixe ce gaz. A la même température, le CO réduit partiellement le solide en Ni métallique et se décompose en carbone et CO_2 . Le carbure de nickel ne semble pas se former à 350°C . Après 150 heures du traitement du solide par CO (150 torrs) à 350°C , 60% du spinelle sont réduits et la conductivité électrique du catalyseur est de 10^{-6} ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹ à cette même température. Ces faits montrent que le spinelle NiAl_2O_4 n'est pas stable en présence de l'oxyde de carbone à 350°C .

Le traitement du catalyseur NiAl_2O_4 à 350°C par 2 torrs de CO pendant 15 minutes, a conduit à la formation de $\text{CO}_{2(\text{ads})}$ sans apparition de Ni métallique. Ceci s'explique probablement par l'existence d'oxygène en excès dans le solide.

CHAPITRE III

ETUDE DE LA REACTION D'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE AU

CONTACT DU SPINELLE NiAl_2O_4

Dans tous les essais, le catalyseur utilisé (NiAl_2O_4) a été soumis à l'action du vide (10^{-6} torr) à 350°C pendant 15 heures. Ce catalyseur présente une surface spécifique mesurée par adsorption d'azote selon la méthode BET de $62 \text{ m}^2/\text{g}$ et n'est pas ferromagnétique (d'après les mesures de la susceptibilité magnétique).

La plupart des expériences ont été effectuées à la température de 350°C sous une pression initiale du mélange réactionnel de 2,8 torrs, en utilisant une même quantité de catalyseur (300mg), ce qui représente une surface développée de $18,6 \text{ m}^2/\text{g}$.

1 - ACTIVITE CATALYTIQUE AU COURS DE REGENERATIONS SUCCESSIVES

Contrairement au catalyseur $2\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$, l'augmentation du poids de l'échantillon, au cours de la réaction, n'est pas décelable à la balance McBain.

Les courbes représentées sur la figure 23 ont été obtenues pour deux mélanges stoechiométriques dont la pression initiale est de 2,8 torrs. Il importe de remarquer que le catalyseur possède une activité catalytique qui ne diminue que très peu après la quatrième régénération sous vide (10^{-6} torr) à 350°C . Le catalyseur régénéré n'est pas ferromagnétique.

2 - ORDRE GLOBAL DE LA REACTION EN FONCTION DU TEMPS

La figure 24 montre que les courbes de la figure 23, admettent l'ordre un. Le domaine d'application de la loi du premier ordre s'étend de 10 à 75% de la réaction. La constante de vitesse donnée par la pente des transformées linéaires ne varie pratiquement pas après les régénérations successives.

3 - ORDRE GLOBAL EN FONCTION DES CONCENTRATIONS

La figure 25 représente les transformées linéaires selon la loi du

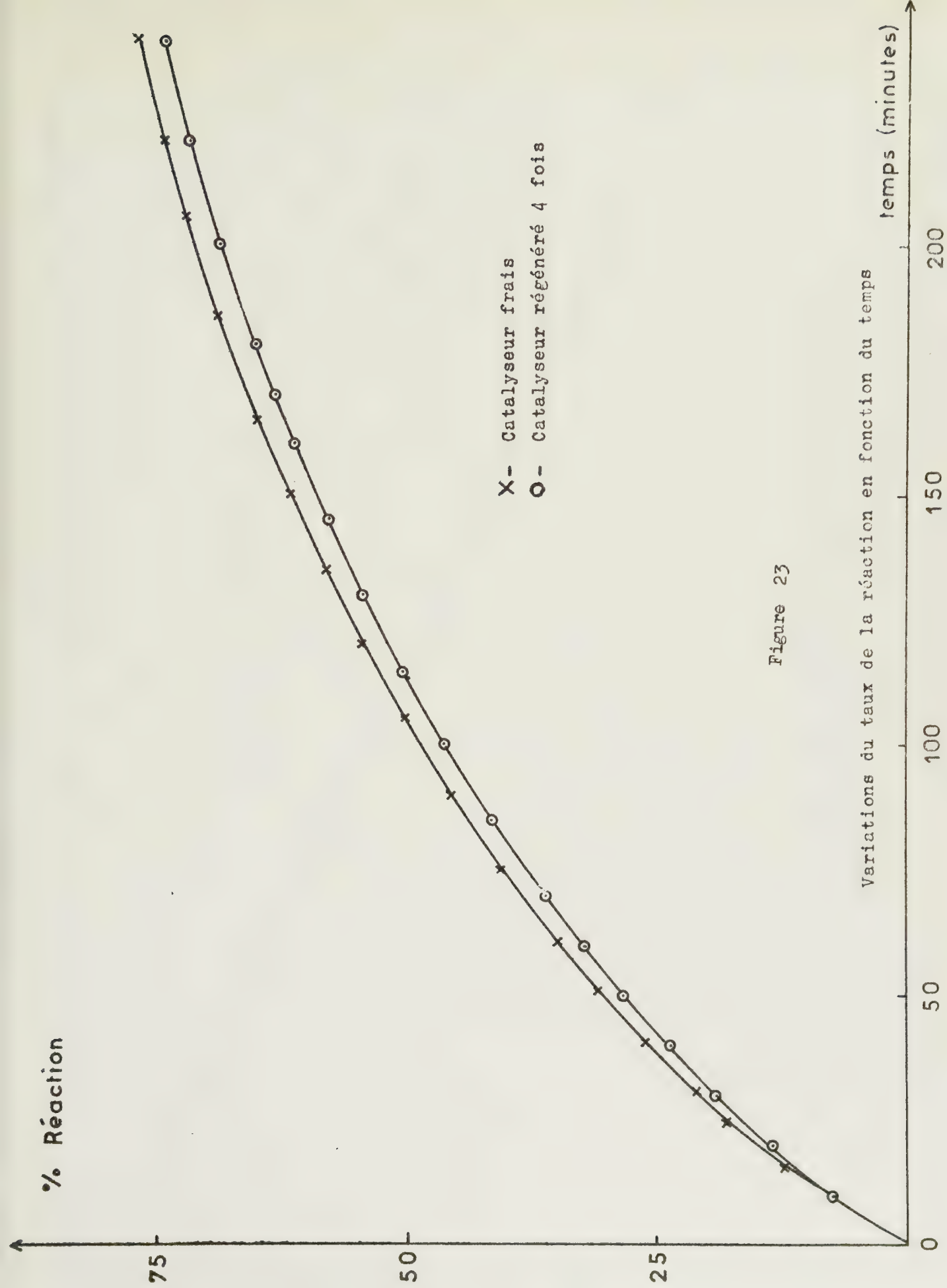
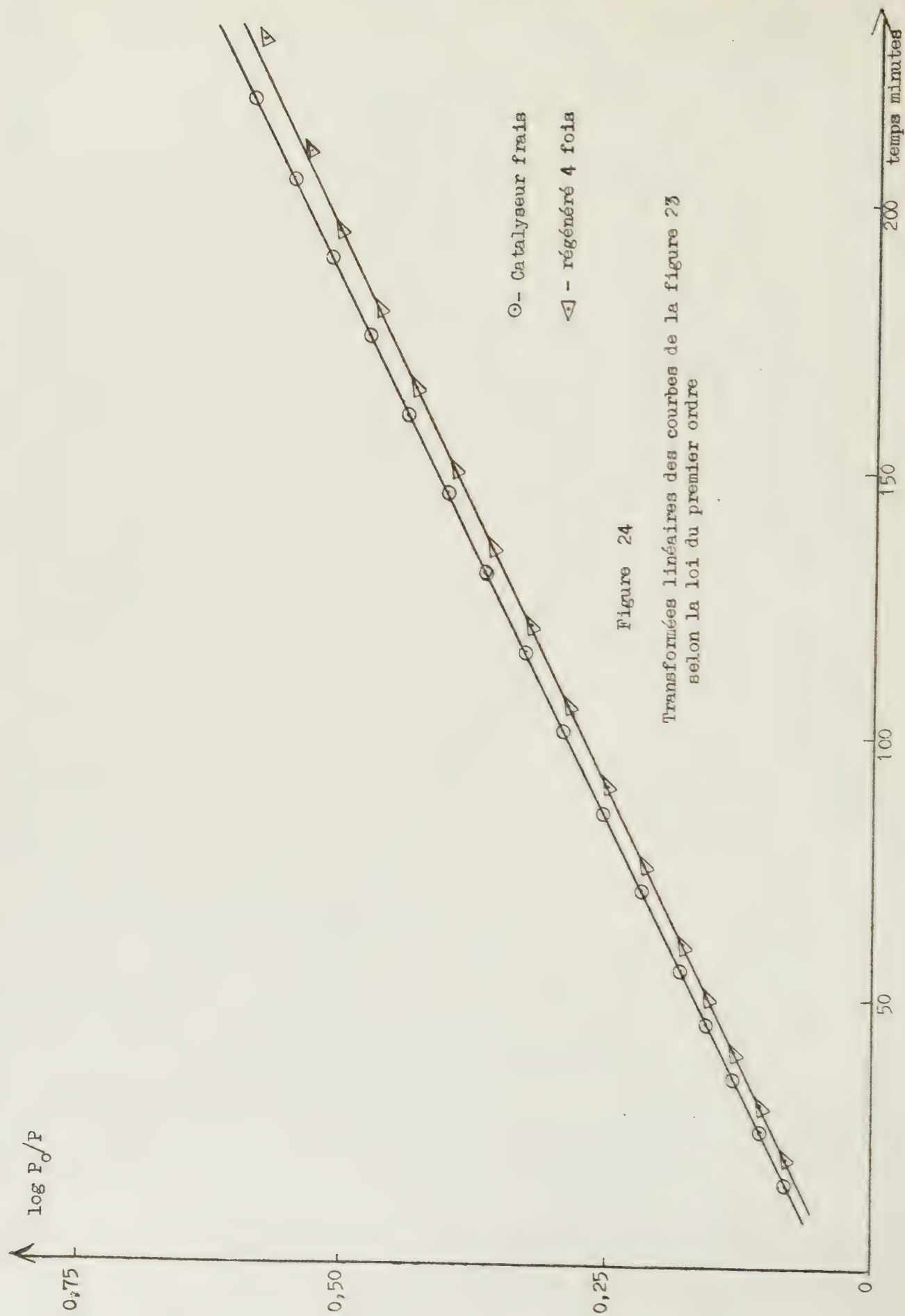


Figure 23

Variations du taux de la réaction en fonction du temps



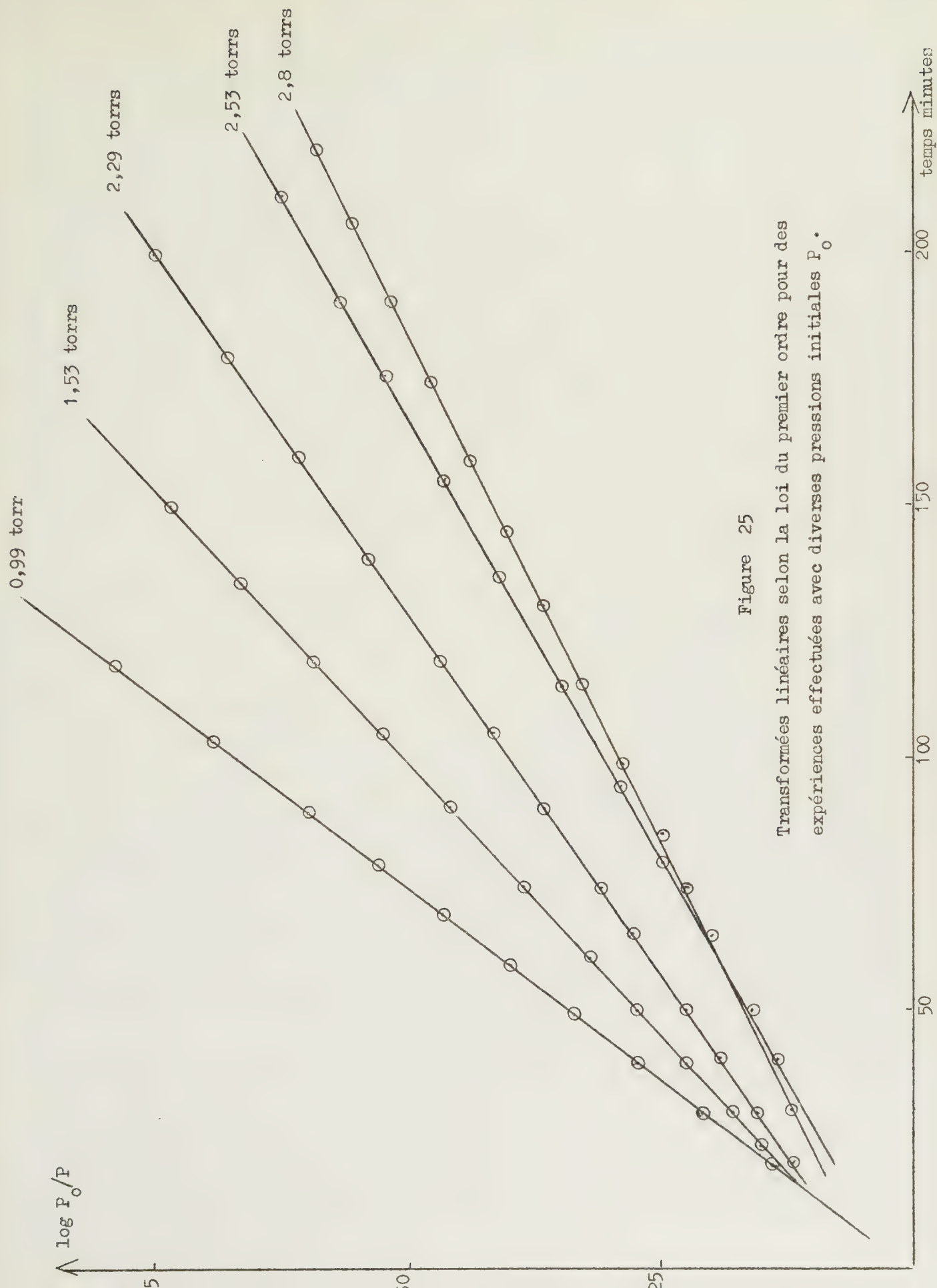


Figure 25
Transformées linéaires selon la loi du premier ordre pour des
expériences effectuées avec diverses pressions initiales P_0 .

premier ordre correspondant aux expériences effectuées avec des mélanges gazeux stoechiométriques sous des pressions initiales différentes indiquées sur la figure. La loi du premier ordre est vérifiée dans tous les cas, mais la pente des droites, c'est-à-dire la constante de vitesse (k) du premier ordre, n'est pas la même pour tous les essais. Elle augmente lorsque la pression initiale diminue. Cette anomalie est caractéristique des processus admettant un ordre au temps zéro différent de l'ordre en cours de la réaction (⁵²). Bien que la constante de vitesse (k) diminue lorsque la pression initiale des réactifs (P_0) augmente, le nombre de moles de gaz transformées au cours du temps augmente avec P_0 . Par exemple après 30 minutes de la réaction, la vitesse réactionnelle est de $4,06 \times 10^{-3}$ torr/min pour $P_0 = 0,99$ torr et de $5,7 \times 10^{-3}$ torr/min pour $P_0 = 2,8$ torrs.

Le tracé de $\log k$ en fonction de $\log P_0$ donne une droite (figure 26) dont la pente est sensiblement égale à l'unité ce qui traduit une valeur approximativement nulle pour l'ordre global initial (deuxième partie, chapitre IV, paragraphe 2).

La courbe $\log(-dP/dt)_{t=0} = f(\log P_0)$ (fig 27), calculée à partir des expériences ayant permis de tracer les courbes de la figure 25, est une droite dont la pente est très faible (0,15). Ceci est en bon accord avec la figure 26 et confirme que l'ordre global initial est pratiquement nul. Comme cet ordre est différent de l'ordre par rapport au temps, il est probable qu'une modification du mécanisme catalytique se produit au cours de la réaction. Afin de démontrer si ce phénomène se produit par suite d'une modification de l'activité des sites actifs au cours de la réaction ou bien par suite du recouvrement de la surface active par un des gaz de la réaction (CO , O_2 , CO_2) comme cela a été le cas pour le catalyseur $2NiO + Al_2O_3$, il est important d'étudier l'influence des réactifs (CO et O_2) et du produit de la réaction (CO_2) sur la vitesse réactionnelle.

4 - INFLUENCE DES PRESSIONS PARTIELLES DES REACTIFS SUR LA VITESSE DE LA REACTION

Pour déterminer les ordres partiels par rapport aux réactifs, les mêmes méthodes que celles décrites dans la deuxième partie (chapitre IV, paragraphe 2), ont été utilisées. Aux erreurs des expériences près, aucun point singulier n'est observé sur la courbe représentant le taux de transformation en fonction du

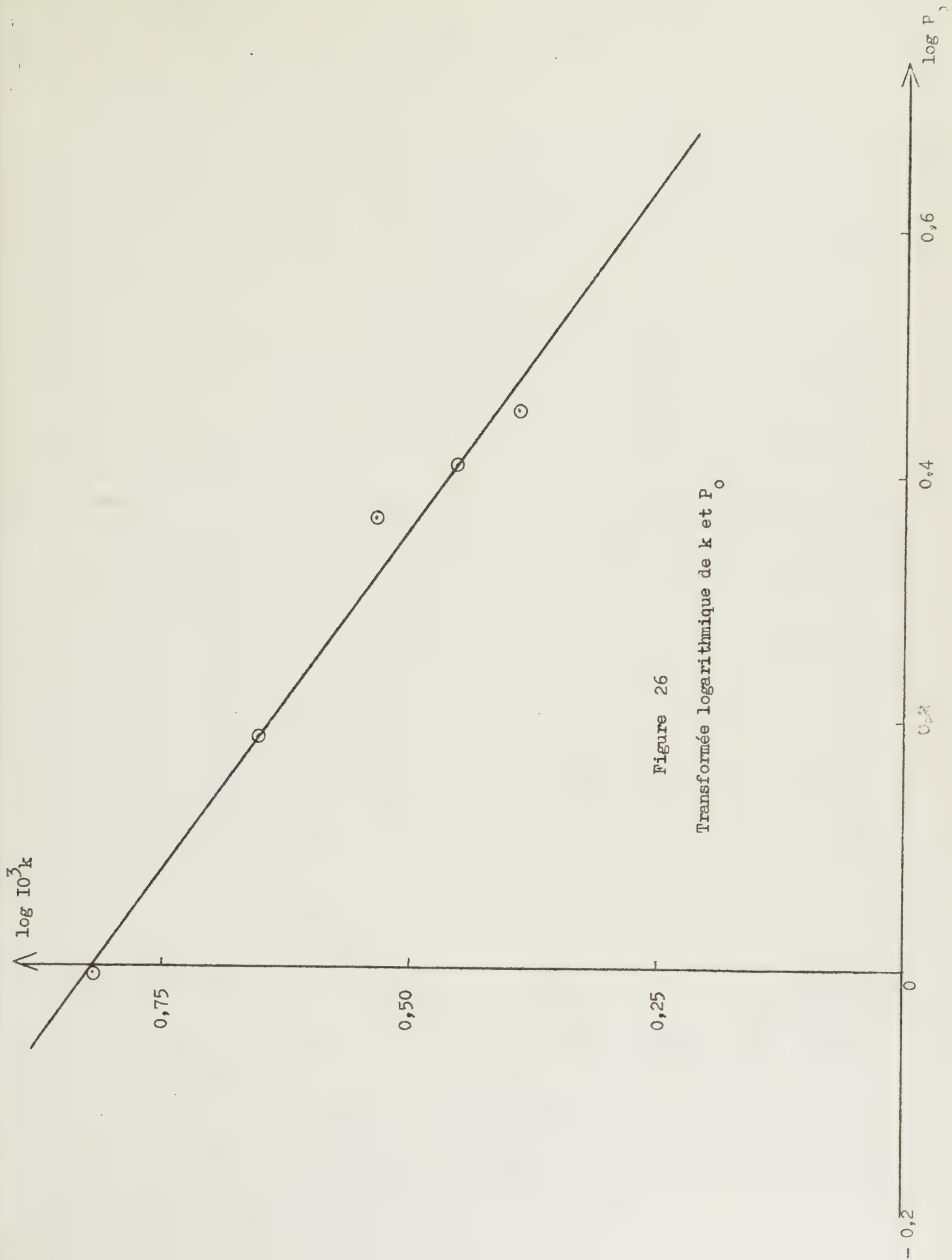


Figure 26
Transformée logarithmique de k et P_0



Figure 27
Détermination de l'ordre initial.

temps après injection d'oxygène (augmentation de pression totale 0,8 torr) dans l'enceinte réactionnelle lorsque la réaction est accomplie à 35 % (figure 28). Par contre, l'injection d'une même quantité d'oxyde de carbone dans les mêmes conditions conduit à une augmentation de la vitesse de la réaction comme le montre la figure 28.

Les renseignements obtenus par cette méthode ne présentent qu'un intérêt qualitatif, car au moment même de l'introduction d'un excès de l'un des deux réactifs, le mélange n'est pas homogène et au voisinage de l'échantillon la composition est différente de celle du reste de l'enceinte. Il semble cependant que l'excès de l'oxygène n'influe pas sur l'activité catalytique alors que l'excès de CO l'accroît.

Afin de déterminer si la pression de CO seule intervient, c'est-à-dire si l'ordre au cours du temps est nul vis à vis de l'oxygène et l'unité vis à vis de CO, des expériences ont été réalisées avec des mélanges non stoechiométriques comportant initialement un excès soit de CO soit de O_2 (figure 29).

Pour les expériences effectuées avec des mélanges excédentaires en O_2 , ($2 CO + 2 O_2$), ($2 CO + 3 O_2$), ($2 CO + 4 O_2$), la vitesse de la réaction est la même que pour le mélange stoechiométrique ($2 CO + O_2$). Pour le mélange ($2 CO + 6 O_2$), elle diminue très peu comme le montre la figure 29.

Pour l'essai réalisé avec un mélange contenant un excès d'oxygène ($2 CO + 6 O_2$), la courbe $\log(p_{CO})_0 / p_{CO} = f(t)$, gaz qui n'est pas en excès, en fonction du temps, est une droite (figure 30), ce qui montre que l'ordre global unité observé au cours du temps peut être attribué à CO et par conséquent, l'ordre partiel par rapport à l'oxygène est nul au cours du temps.

Par contre, la vitesse de la réaction au cours du temps s'accroît pour le mélange excédentaire en CO (figure 29). La figure 29 indique également que la vitesse initiale est sensiblement la même pour tous les mélanges. Au cours du temps la vitesse décroît ensuite d'autant moins que la pression partielle de l'oxyde de carbone est plus importante. Toutes les expériences de la figure 29 admettent un ordre global égal à un au cours du temps.

Ces expériences montrent que seule la pression de l'oxyde de carbone intervient dans l'expression de la vitesse.

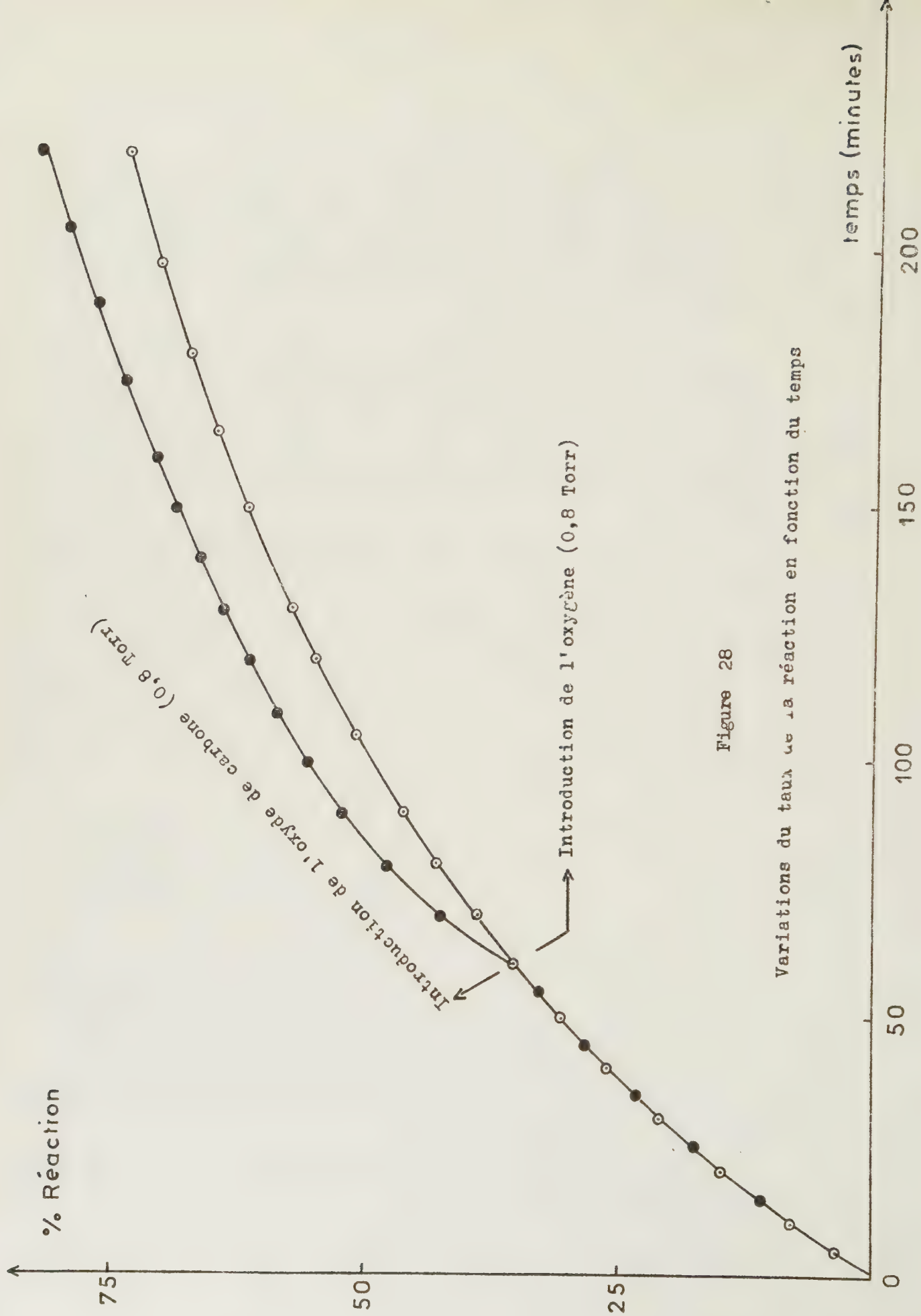


Figure 28

Variations du taux de la réaction en fonction du temps

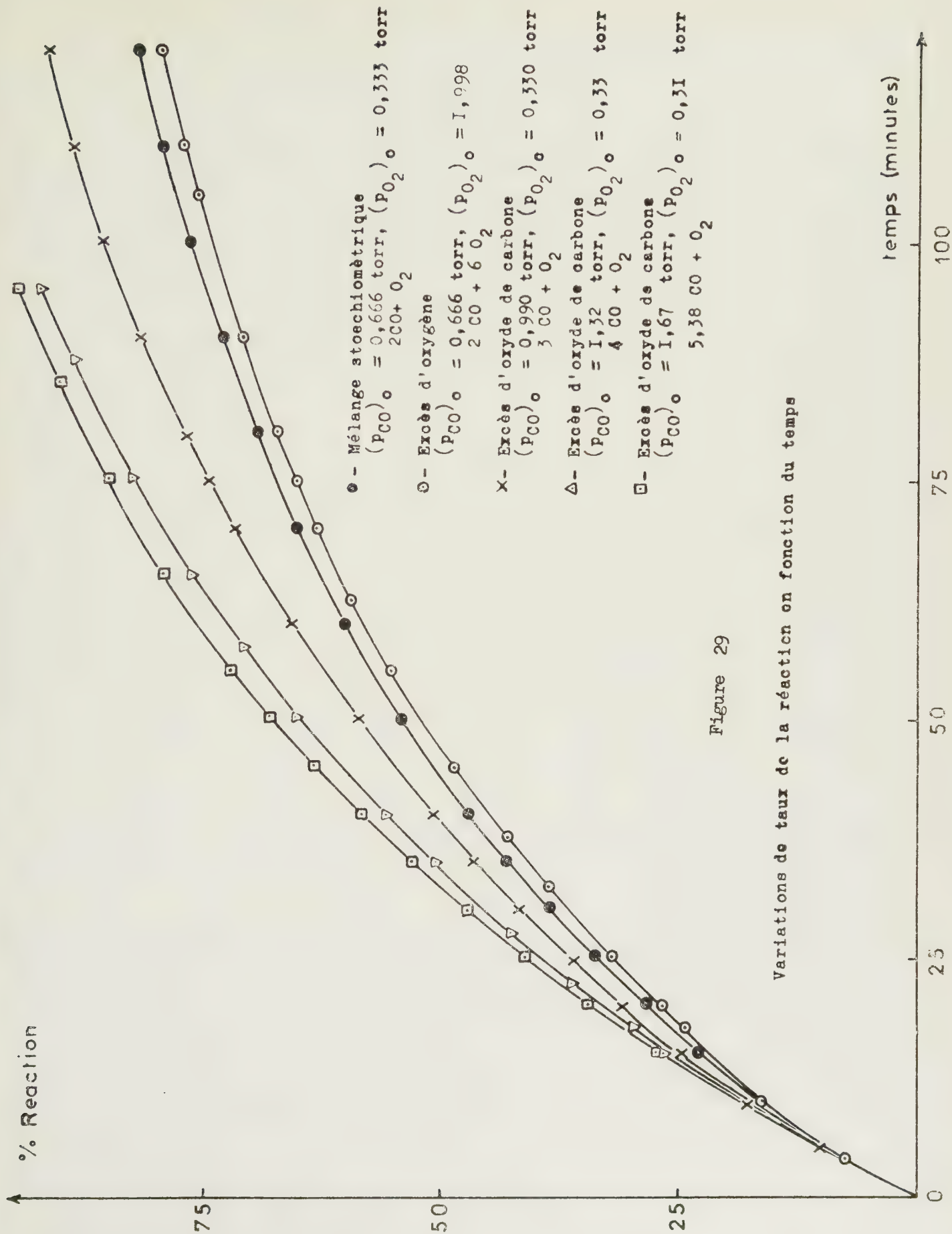


Figure 29

Variations de taux de la réaction en fonction du temps

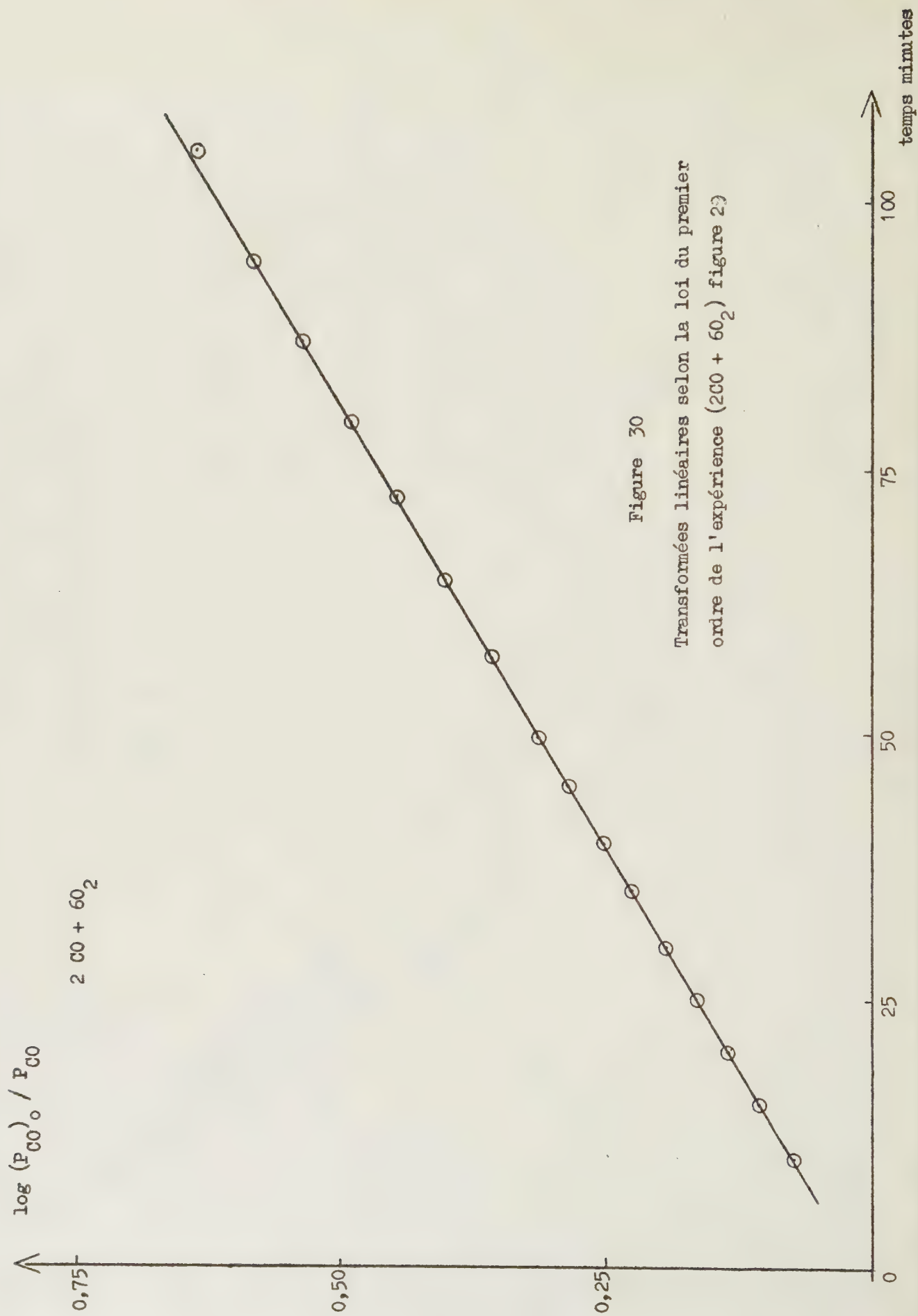


Figure 30

Transformées linéaires selon la loi du premier ordre de l'expérience ($2CO + 6O_2$) figure 29

La vitesse initiale calculée à partir des expériences réalisées avec des mélanges excédentaires en O_2 , ($2CO + 2O_2$), ($2CO + 3O_2$), ($2CO + 4O_2$) et ($2CO + 6O_2$) pour une pression initiale constante de CO (0,66 torr), est sensiblement la même (2×10^{-2} torr/min⁻¹). Ce résultat indique un ordre partiel initial nul par rapport à O_2 . De même, les vitesses initiales mesurées à partir des expériences réalisées avec des mélanges excédentaires en CO, sont très voisines (tableau IX). Les ordres partiels initiaux sont donc nuls aussi bien vis-à-vis de CO que de O_2 . Ces résultats confirment ainsi les conclusions tirées des figures 24, 25, 26.

TABLEAU IX

Nature du mélange	Pression totale en torrs	p_{CO} en torrs	p_{O_2} en torrs	Vitesse initiale expérimentale torr min ⁻¹
Stoechiométrique	0,96	0,64	0,32	0,020
Excès de CO	1,26	0,94	0,32	0,0206
Excès de CO	1,58	1,26	0,32	0,0210
Excès de CO	1,93	1,61	0,32	0,0208

5 - INFLUENCE DE LA PRESSION DU GAZ CARBONIQUE SUR LA VITESSE DE LA REACTION

Si le gaz carbonique inhibe la réaction, ce phénomène doit s'accroître lorsque le CO_2 formé au cours de la réaction n'est pas éliminé (piège refroidi par un mélange acétone-carboglance).

L'étude cinétique des expériences réalisées à 350°C avec des mélanges stoechiométriques de pression initiale 2,8 torrs et ceux contenant un excès de

CO_2 (piège refroidi par un mélange acétone-carboglace) au contact du catalyseur fraîchement préparé, conduit à un ordre global un au cours de la réaction (figure 31).

Comme le gaz carbonique ne peut pas s'adsorber sur un catalyseur fraîchement préparé (chapitre II), comme la vitesse de la réaction ne diminue pratiquement pas en présence de CO_2 non piégé et comme l'ordre global ne change pas (figure 31), il semble que le gaz carbonique n'inhibe pas la réaction. Il se désorbe donc rapidement au fur et à mesure de sa formation.

6 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE LA REACTION SUR LA CONSTANTE DE VITESSE : ENERGIE D'ACTIVATION

L'influence de la température sur la constante de vitesse de la réaction a été étudiée dans un domaine de température s'étendant de 300°C à 375°C .

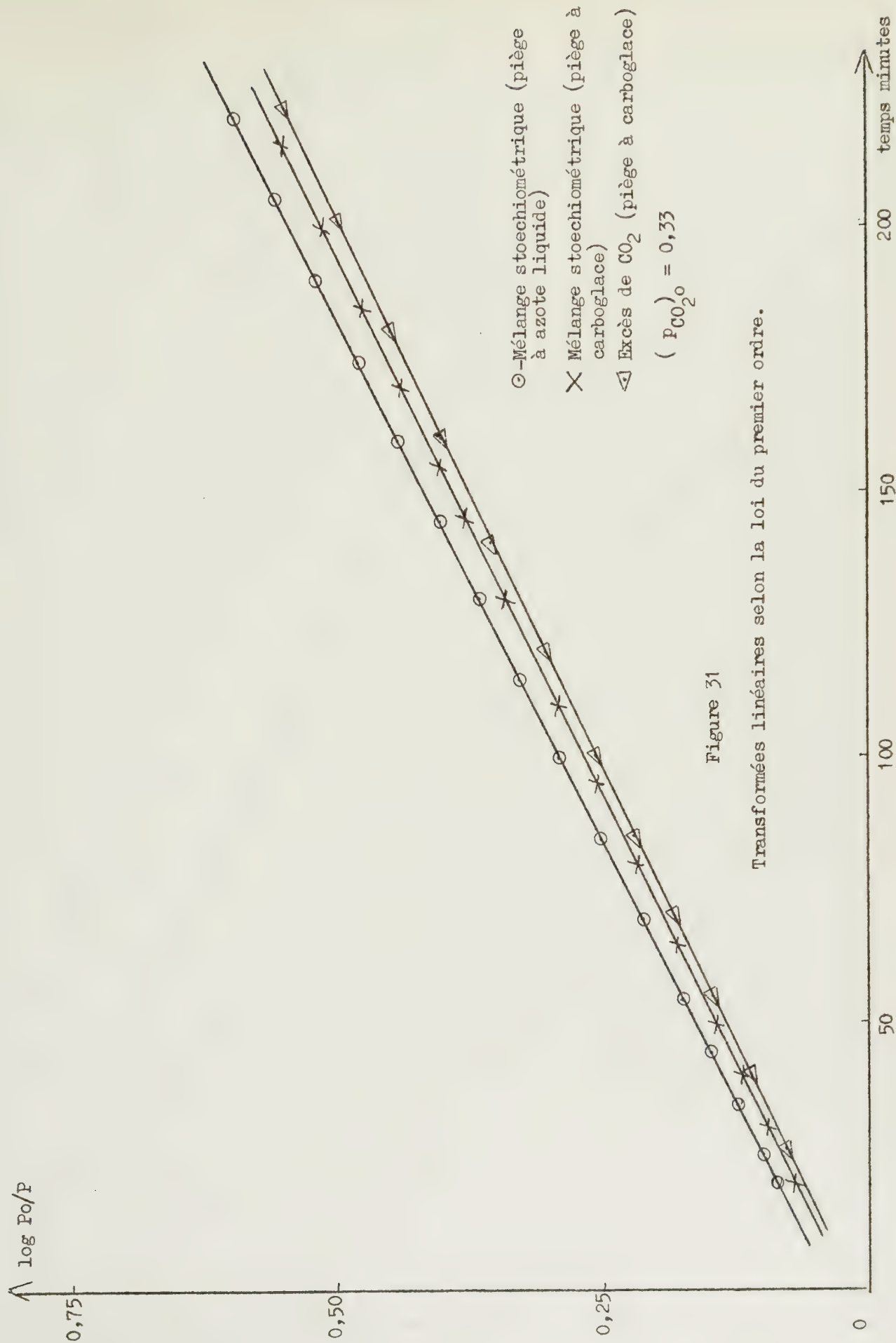
La figure 32 montre que la loi du premier ordre est applicable dans ce domaine et que la constante de vitesse pour le mélange stoechiométrique ($P_0 = 2,8$ torrs) augmente avec la température.

L'application de l'équation d'ARRHENIUS à la constante k donne une droite dont la pente traduit une énergie d'activation de $19,1$ kcal/mole (figure 33).

7 - DISCUSSION DES RESULTATS CINETIQUES OBTENUS

L'ordre partiel nul par rapport à l'oxygène au temps zéro et au cours du temps doit traduire le fait que ce gaz réagit toujours en phase adsorbée et que la surface en est saturée. Comme l'ordre partiel pour l'oxyde de carbone est nul au temps zéro, ce gaz doit réagir initialement en phase adsorbée et la surface en est saturée. Au cours du temps l'ordre partiel par rapport à l'oxyde de carbone devient égal à l'unité. Cette augmentation de l'ordre par rapport à CO doit provenir d'une évolution soit de la chimisorption de ce gaz, soit de la surface, évolution qui se produit au cours de la réaction. L'ordre global un observé au cours du temps n'est donc qu'apparent.

La vitesse initiale de la réaction est sensiblement constante quelle que soit la nature du mélange réactionnel (les ordres partiels initiaux étant nuls aussi bien par rapport à CO qu'à O_2). Si, au cours du temps, la surface active du



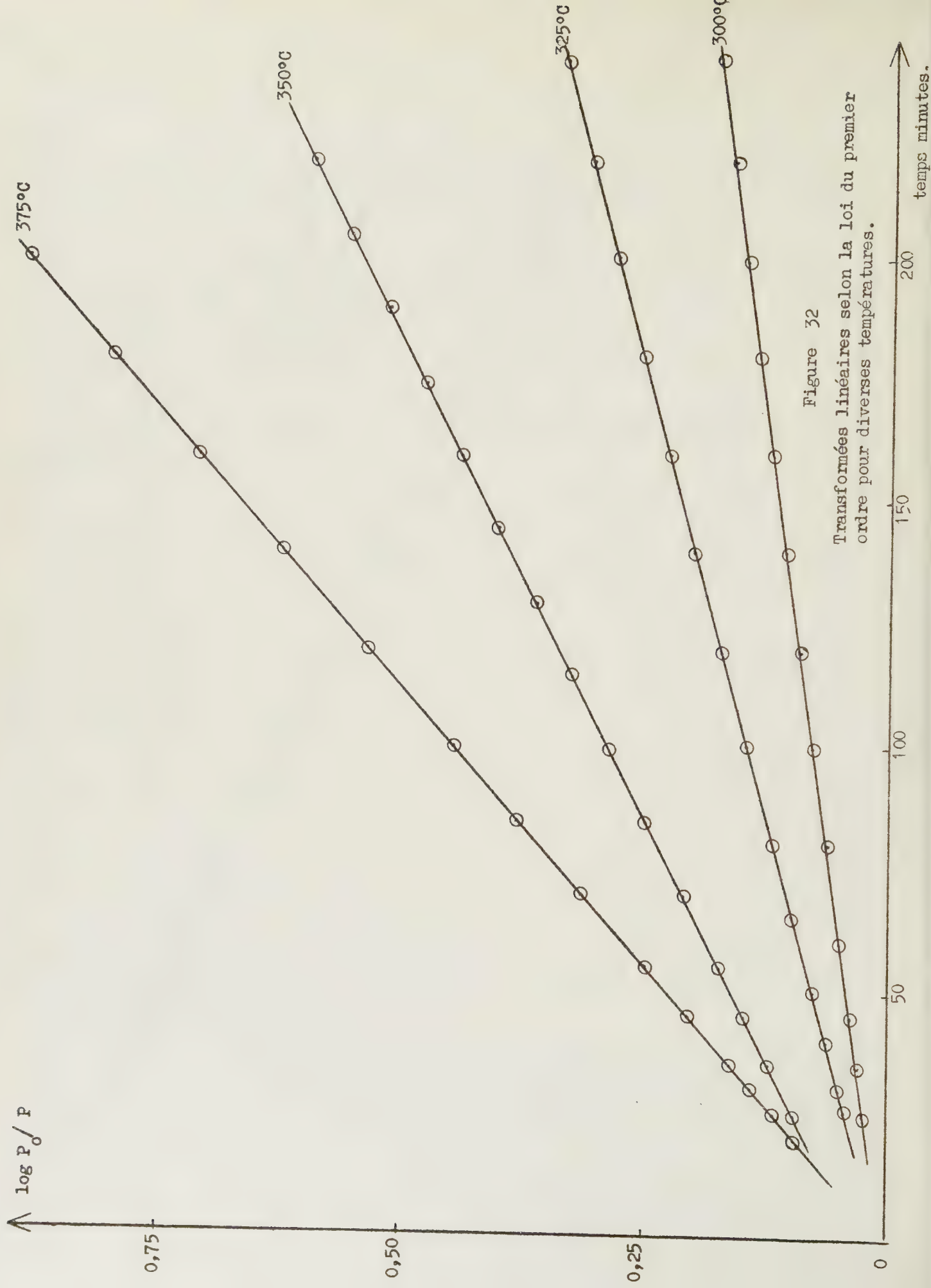


Figure 32

Transformées linéaires selon la loi du premier ordre pour diverses températures.



Figure 33

Transformée: linéaire d'Arrhénius.

catalyseur et par suite la chimisorption de CO ne sont pas modifiées, la vitesse de la réaction devrait se maintenir constante. Comme elle diminue suivant la loi cinétique d'ordre un et comme CO s'oppose efficacement à cette diminution, l'ordre un par rapport au CO traduit le fait que ce gaz est, en cours de réaction, plus faiblement adsorbé qu'à l'instant initial vraisemblablement par suite d'une modification de la surface. Si la diminution de la pression partielle de l'oxyde de carbone au cours du temps est le seul paramètre responsable de l'augmentation de l'ordre (de zéro au temps zéro à un au cours du temps), l'ordre au cours du temps par rapport à l'oxyde de carbone pour des mélanges non stoechiométriques contenant des pressions initiales croissantes de ce gaz, devrait diminuer de un à zéro lorsque la pression de CO est très grande. Mais il a été constaté que cet ordre reste pour tous les mélanges égal à un. Il est donc logique de penser que le recouvrement de la surface par l'oxyde de carbone n'est pas la cause de la variation d'ordre de la réaction et qu'une modification de la surface active du catalyseur doit intervenir au cours de la réaction.

Comme la vitesse de la réaction ne dépend pratiquement pas des pressions partielles du gaz carbonique et de l'oxygène et qu'elle diminue d'autant moins au cours du temps (suivant la loi d'ordre un) que la pression partielle de l'oxyde de carbone est plus forte, il semblerait que la modification de la surface, autrement dit l'augmentation de l'ordre global (de zéro au temps zéro à un au cours du temps), ne soit pas due à une autoinhibition par ces gaz. Une désactivation du catalyseur au cours du temps qui ne fait pas intervenir une inhibition par un des gaz présents, ne peut donc s'expliquer que par une évolution de la surface active en cours de réaction.

Dans l'étude de la chimisorption de l'oxyde de carbone sur la catalyseur NiAl_2O_4 , il a été constaté que l'introduction de ce gaz sous une pression de 2 torrs (valeur proche de la pression partielle de CO dans le mélange réactionnel) sur le solide à 350°C (température de la réaction), conduit après 15 minutes à la formation de $\text{CO}_{2(\text{ads})}$ sans apparition de nickel métallique (chapitre II). Ce résultat a été expliqué, par l'existence probable d'oxygène excédentaire sur la surface du solide. Cet oxygène pourrait être transformé à 350°C en $\text{CO}_{2(\text{ads})}$ par l'oxyde de

carbone.

Il est donc probable que lorsque le mélange réactionnel ($\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$) est introduit au contact du catalyseur, l'oxyde de carbone réagit immédiatement avec l'oxygène excédentaire du solide pour former CO_2 . Une fraction du gaz carbonique formé pourrait rester adsorbé sur la surface du solide, ce qui produirait une diminution du nombre de sites actifs et, probablement, une modification des propriétés de la surface. L'augmentation de l'ordre global (de zéro au temps zéro à un au cours du temps), pourrait alors être due au fait que la réaction se produirait alors sur des sites moins actifs. Comme la vitesse de la réaction au cours du temps dépend de la pression partielle de l'oxyde de carbone (ordre un par rapport de ce gaz), il semblerait que la réaction, sur la fraction moins active de la surface, ne se passe pas uniquement entre espèces adsorbées alors que c'est le cas au début de la réaction.

Le catalyseur régénéré (privé, par suite de la réaction, d'oxygène excédentaire) possède la même activité catalytique que la catalyseur fraîchement préparé (contenant donc de l'oxygène excédentaire) et la réaction au contact du premier solide a les mêmes caractéristiques cinétiques que celle réalisée au contact du deuxième solide. Ce résultat est surprenant mais il est vraisemblable que dès l'introduction du mélange réactionnel sur le catalyseur régénéré, l'oxygène de ce mélange restitue immédiatement au solide régénéré l'oxygène dont il est privé et qu'ainsi le catalyseur régénéré soit identique au solide initial.

8 - CONCLUSIONS

L'étude cinétique de la réaction a montré que l'activité du spinelle NiAl_2O_4 reste sensiblement constante lorsqu'un même échantillon est utilisé puis régénéré à quatre reprises (10^{-6} torr) à 350°C . Les mesures de la susceptibilité magnétique du catalyseur avant et après la réaction, n'ont pas révélé la formation de nickel métallique, ce qui montre que le solide n'est pas réduit au cours de la réaction.

L'ordre global un observé en cours de réaction peut être attribué à l'oxyde de carbone. Les ordres partiels initiaux sont nuls aussi bien vis-à-vis de l'oxygène que de l'oxyde de carbone. L'ordre global un en cours de réaction n'est

donc qu'apparent.

Le fait que la vitesse de la réaction ne dépend pratiquement pas des pressions partielles du gaz carbonique et de l'oxygène et qu'elle diminue d'autant moins au cours du temps (suivant la loi d'ordre un) que la pression de l'oxyde de carbone est plus forte, semble indiquer que l'augmentation de l'ordre n'est pas due à une autoinhibition par ces gaz. Comme le catalyseur fraîchement préparé contient de l'oxygène en excès et comme le CO peut convertir cet oxygène en $\text{CO}_2(\text{ads})$, il semblerait que l'augmentation de l'ordre soit due à l'interaction entre CO du mélange réactionnel et l'oxygène du solide, ce qui conduit à la diminution du nombre de sites actifs et probablement à la modification des propriétés de la surface active.

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE DU CATALYSEUR $\text{NiO} + \text{NiAl}_2\text{O}_4$

Dans le but de comparer l'activité catalytique dans la réaction d'oxydation de CO du spinelle contenant un excès d'oxyde de nickel ($\text{NiO} + \text{NiAl}_2\text{O}_4$) avec celle du spinelle stoechiométrique (NiAl_2O_4), un échantillon de $\text{NiO} + \text{NiAl}_2\text{O}_4$, a été préparé par la décomposition de l'hydroaluminat de nickel pour lequel le rapport $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est égal à deux. Les conditions d'élaboration du catalyseur (chauffage de l'hydroaluminat à 1000°C à l'air pendant 17 heures et activation préalable à 350°C sous vide (10^{-6} torr) pendant 15 h) et les conditions expérimentales (quantité de catalyseur : 300 mg, température réactionnelle : 350°C , pression initiale du mélange stoechiométrique : 2,8 torrs), sont les mêmes que précédemment.

Le nouveau catalyseur $\text{NiO} + \text{NiAl}_2\text{O}_4$ garde sous vide à 350°C une couleur verte, ne contient pas de nickel métallique et présente une surface spécifique, mesurée par adsorption d'azote, de $66 \text{ m}^2/\text{g}$.

Les courbes de la figure 34 ont été obtenues pour des mélanges stoechiométriques de pression initiale (2,8 torrs). Il importe de remarquer que le catalyseur fraîchement préparé, de couleur verte présente une activité qui augmente après la première et la deuxième régénération sous vide (10^{-6} torr) à 350°C . L'activité reste ensuite sensiblement constante après la troisième régénération. Au cours des régénérations successives, le solide devient de plus en plus gris.

L'échantillon régénéré trois fois est attiré par un aimant, ce qui montre que le solide $\text{NiO} + \text{NiAl}_2\text{O}_4$ est réduit partiellement en Ni métallique par CO du mélange réactionnel. Comme il a été constaté que l'aluminat de nickel stoechiométrique (NiAl_2O_4) n'est pas ferromagnétique après la réaction (chapitre précédent), il semble que le Ni métallique provienne de NiO en excès et non pas de NiAl_2O_4 .

Les courbes de la figure 34 admettent l'ordre 1 comme le montre la figure 35. La constante de vitesse k donnée par la pente des transformées linéaires de la loi du premier ordre augmente au cours des essais et des régénérations succes-

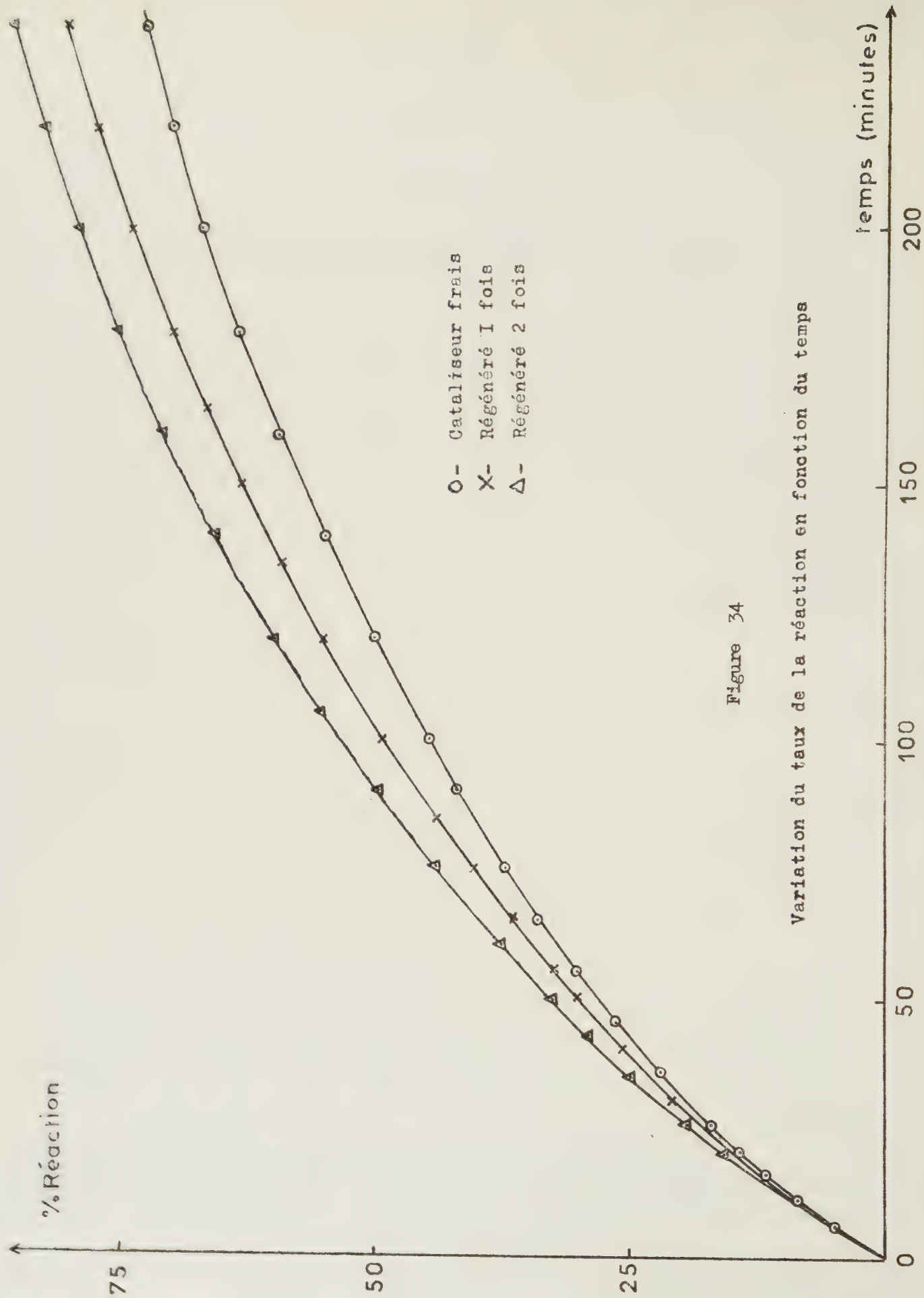


Figure 34

Variation du taux de la réaction en fonction du temps

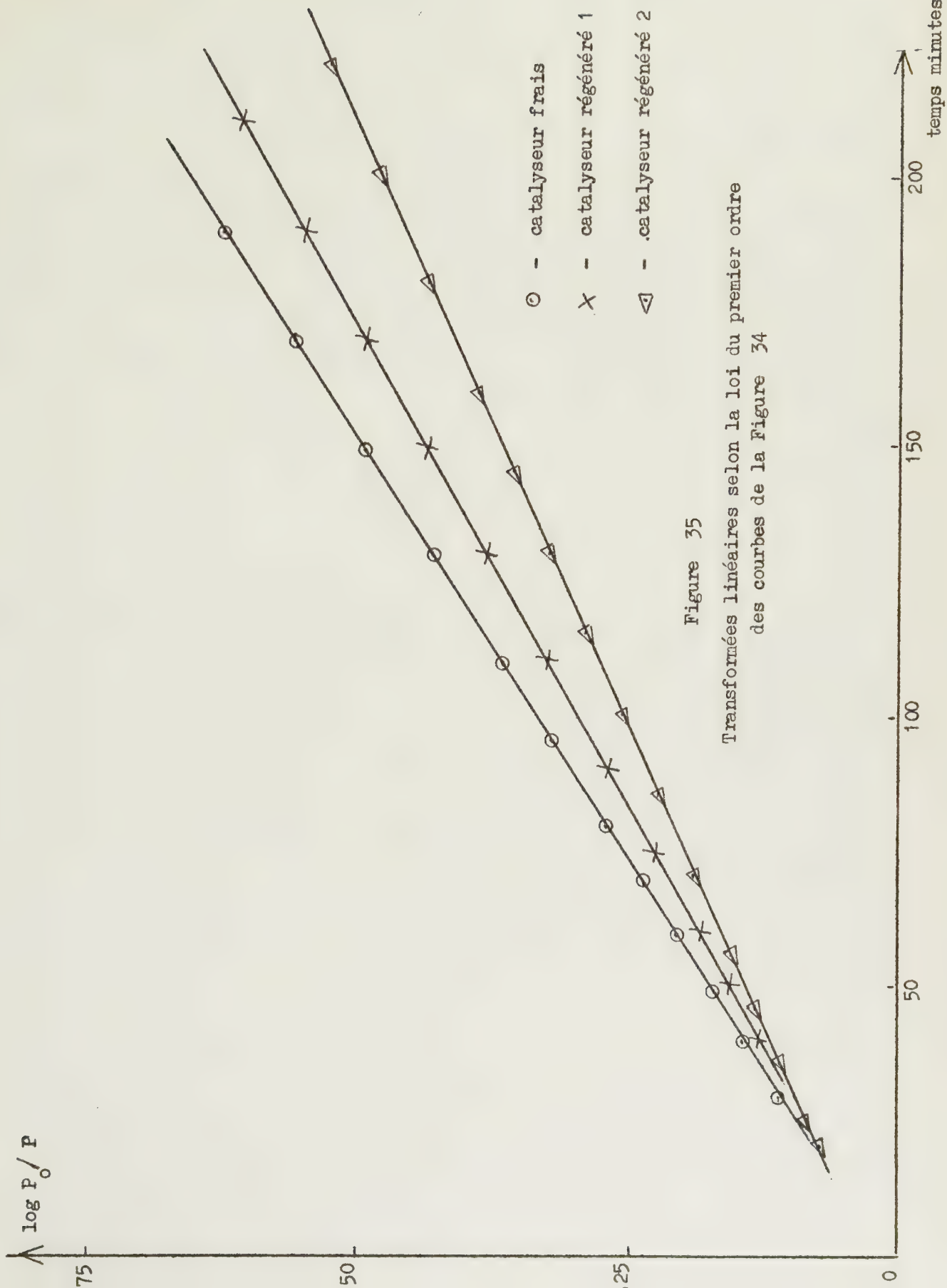


Figure 35
Transformées linéaires selon la loi du premier ordre
des courbes de la Figure 34

sives, comme prévu à partir des courbes de la figure 34.

La comparaison des activités catalytiques de NiAl_2O_4 et $\text{NiO} + \text{NiAl}_2\text{O}_4$ est montrée sur la figure 36 représentant les transformées linéaires du premier ordre relatives aux expériences effectuées à 350°C avec des mélanges stoechiométriques, de pression initiale 2,8 torrs, au contact de 300 mg de NiAl_2O_4 (surface développée $18,6 \text{ m}^2$ et de 300 mg de $\text{NiO} + \text{NiAl}_2\text{O}_4$ (surface développée $19,8 \text{ m}^2$). Cette figure montre que le spinelle stoechiométrique (NiAl_2O_4) est légèrement plus actif que celui contenant un excès de NiO ($\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$).

CONCLUSIONS

L'étude cinétique de la réaction d'oxydation au contact de l'aluminate de nickel contenant un excès d'oxyde de nickel ($\text{NiO} + \text{NiAl}_2\text{O}_4$), a montré que l'activité catalytique augmente au cours des régénérations successives à 350°C sous vide. L'ordre global de la réaction au cours du temps reste toujours égal à 1. Le solide régénéré deux fois est ferromagnétique, ce qui signifie que le solide est réduit partiellement en nickel métallique par l'oxyde de carbone du mélange réactionnel. Comme il a été constaté que l'aluminate de nickel stoechiométrique (NiAl_2O_4) ne se réduit pas au cours de la réaction, il semble que le nickel métallique provienne de NiO en excès et non pas de NiAl_2O_4 .

Le catalyseur NiAl_2O_4 est légèrement plus actif que le catalyseur $\text{NiO} + \text{NiAl}_2\text{O}_4$.

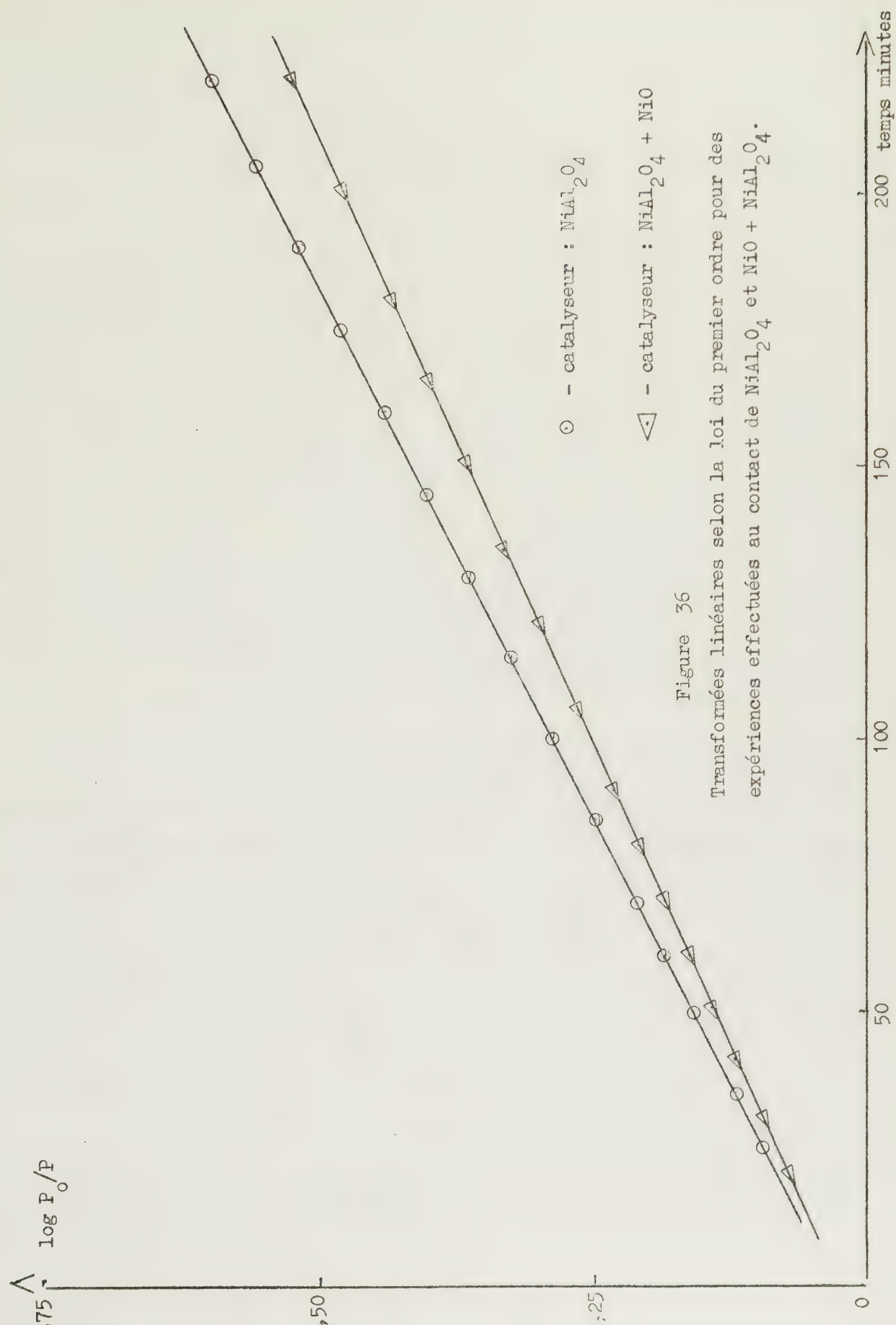


Figure 36

Transformées linéaires selon la loi du premier ordre pour des expériences effectuées au contact de NiAl_2O_4 et $\text{NiO} + \text{NiAl}_2\text{O}_4$.

RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES

Les travaux exposés dans ce mémoire avaient pour objet l'étude de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone en présence des catalyseurs ($2\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$, NiAl_2O_4 et $\text{NiO} + \text{NiAl}_2\text{O}_4$) issus de la décomposition des hydroaluminates de nickel à diverses températures. Les différentes étapes du mécanisme de la réaction d'oxydation au contact de ces solides, ont été recherchées. L'étude cinétique sous faible pression (2,58 torrs) a été effectuée au voisinage de la température ambiante (24°C) pour le catalyseur $2\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ et à 350°C pour les autres catalyseurs. L'adsorption des réactifs (CO , O_2) et du produit de la réaction (CO_2) a été suivie gravimétriquement à l'aide de la balance McBain. La conductivité des solides a été mesurée sous vide ou en présence de gaz. Enfin, l'utilisation d'un circuit réactionnel à volume constant (3 litres) comportant une jauge de McLeod, a permis par une simple mesure des variations de pression en fonction du temps de suivre la cinétique de la réaction catalytique d'oxydation de CO .

A - ETUDE DE L'HYDROALUMINATE DE NICKEL 2NiO , Al_2O_3 , 8, $2\text{H}_2\text{O}$

L'hydroaluminate de nickel, bleu vert, dans lequel le rapport des ions en présence $\text{Ni}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ est égal à l'unité, a été préparé par coprécipitation à partir d'une solution des nitrates de nickel et d'aluminium en présence de l'ammoniaque. La thermogravimétrie sous vide a conduit à attribuer à ce solide la formule: $4,2\text{H}_2\text{O}/2\text{NiO}$, Al_2O_3 . Ce composé est stable sous vide (10^{-6} torr) jusqu'à 178°C. A 250°C, il se décompose en NiO divisé et Al_2O_3 hydratée anorphe. L'hydroaluminate de nickel ne catalyse l'oxydation de CO que lorsqu'il est entièrement décomposé en NiO et Al_2O_3 . Le mélange binaire $2\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ issu de la décomposition de l'hydroaluminate de nickel à 250°C sous vide (10^{-6} torr), est par contre actif pour la réaction d'oxydation à la température ambiante (24°C).

B - ACTIVITE CATALYTIQUE DU CATALYSEUR $2\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$

Le solide $2\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ fraîchement préparé est d'une couleur grise.

Il possède une semi-conductivité du type p.

a - Chinisorption des gaz purs (CO, O₂ et CO₂)

L'oxyde de carbone et le gaz carbonique s'adsorbent sur ce solide à 24°C en quantité plus importante que l'oxygène.

L'étude de l'adsorption de l'oxyde de carbone, à 24°C, sur le solide fraîchement préparé, nous a conduit à mettre en évidence la présence d'oxygène en excès fixé sous forme d'ions O⁻ à la surface du solide. Le CO, en s'adsorbant, produit une diminution de la conductivité électrique du solide et il y a formation de gaz carbonique qui reste fortement adsorbé. Le solide après la désorption à 24°C de CO reste un semi-conducteur du type p et ne contient pas de nickel métallique. Il a été constaté que le CO ne peut pas convertir, à 24°C, tout l'oxygène excédentaire du solide en CO_{2(ads)}. Il est nécessaire pour cela s'élever la température jusqu'à 120°C. Au-delà de cette température, le CO commence à réagir avec l'oxygène réticulaire du solide. A 140°C en effet, le solide traité par ce gaz est ferromagnétique. La quantité totale d'oxygène en excès dans le solide évaluée à partir de ces expériences est de 0,0382 atome pour une mole de NiO.

L'adsorption de l'oxygène à 24°C sur le catalyseur 2NiO + Al₂O₃ fraîchement préparé qui contient de l'oxygène excédentaire n'entraîne aucune variation de la conductivité électrique du solide. Il semble ainsi que l'oxygène adsorbé en faible quantité soit fixé à la surface du catalyseur par une liaison ne faisant pas intervenir d'échange électronique. L'oxygène adsorbé à 24°C ne semble pas pouvoir réagir avec CO gazeux pour donner du CO₂. Il a été constaté en effet, que la même quantité de CO₂ est formée lorsque le CO est adsorbé sur un solide fraîchement préparé ou sur un catalyseur ayant adsorbé l'oxygène à 24°C. Il a été également constaté que la quantité de CO adsorbée irréversiblement sur le solide préalablement traité par O₂, est inférieure à celle fixée sur un solide fraîchement préparé. Il en résulte que l'oxyde de carbone et l'oxygène s'adsorbent sur les mêmes sites. La fixation de l'oxygène avec échange d'électrons est possible à 250°C. A cette température, l'adsorption est réversible.

L'adsorption de l'oxygène sous forme d'ions à 24°C sur un solide préalablement traité par CO à 120°C puis régénéré à 250°C sous vide et privé de ce fait d'oxygène excédentaire, ne semble pas possible comme le montre l'absence de

variation de la conductivité électrique. L'adsorption de l'oxygène à 250°C peut restituer à ce dernier catalyseur toute la quantité d'oxygène excédentaire dont celui-ci est privé par suite du traitement par CO à 120°C. A 250°C, cette adsorption de l'oxygène est réversible. Il semble donc que l'oxygène fixé à 250°C soit lié avec la surface par une liaison moins forte que celle par laquelle est fixé l'oxygène initialement en excès dans le solide après décomposition de l'hydroalumine de nickel à 250°C sous vide. Ceci est probablement provoqué par une désactivation du solide en présence d'oxygène à 250°C, ce traitement faisant également décroître la surface spécifique du solide.

Le gaz carbonique s'adsorbe sur le mélange $2\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ fraîchement préparé sans qu'il en résulte une variation de la conductivité du solide. Ce gaz est probablement fixé par une liaison covalente. La quantité de CO_2 fixée irréversiblement sur le solide fraîchement préparé, qui contient donc de l'oxygène excédentaire, est **inférieure** à celle fixée sur un solide privé d'oxygène excédentaire. Il semble donc que la présence de l'oxygène excédentaire dans le solide **diminue** l'affinité de celui-ci pour CO_2 .

Les mesures de l'énergie d'activation de conductivité du catalyseur contenant de l'oxygène excédentaire ou privé de celui-ci par l'action de CO, ont conduit à des valeurs comparables à celles calculées pour NiO pur contenant ou non de l'oxygène. Comme la conductivité électrique d'un solide semi-conducteur à l'état finement divisé est fortement influencée par l'état de sa surface, il semblerait que, dans le mélange $2\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$, l'oxyde de nickel soit seul responsable de la conduction électrique. Le NiO du mélange posséderait alors une composition proche de la stoechiométrie lorsque le solide est traité par CO et lorsque le mélange est fraîchement préparé, NiO contiendrait un excès d'oxygène.

Comme l'oxyde de nickel du mélange est seul responsable de la conductivité électrique, toute la variation de cette conductivité au cours d'une adsorption ou de la réaction doit être attribuée à une interaction entre une espèce gazeuse et cette phase du solide.

b - détermination des différentes interactions superficielles pouvant se produire au cours de la réaction catalytique

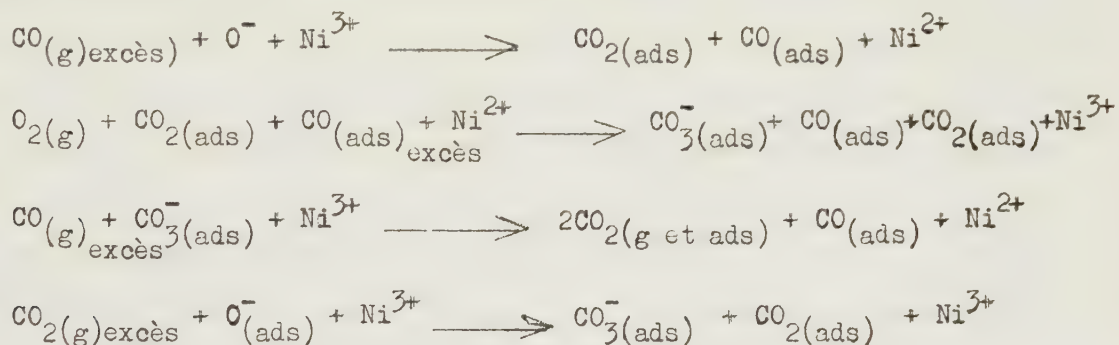
Dans le but de déterminer le mécanisme de la réaction d'oxydation

les séquences d'adsorption suivantes ont été étudiées : (CO - O₂ - CO) et (CO₂ - O₂ - CO).

Il a été constaté que l'adsorption de l'oxygène sur une surface contenant CO_(ads) adsorbé au préalable, conduit au complexe CO₃⁻_(ads), très stable à 24°C en l'absence de CO. Ce complexe peut cependant se décomposer entièrement en présence de CO (12 torrs) pour donner CO_{2(g et ads)}.

L'adsorption de l'oxygène sur une surface traitée par CO₂ n'est pas possible et la conductivité du solide ne varie pas. L'oxygène gazeux ne réagit donc pas avec CO_{2(ads)}. L'adsorption de CO sur un solide traité préalablement par CO₂ et O₂ conduit à la formation de CO_{2(g)}. Il est montré que ce gaz provient de l'interaction entre CO_(g) et le complexe CO₃⁻_(ads) formé par réaction de CO_{2(g)} avec l'oxygène excédentaire du solide.

Il résulte de l'étude de l'adsorption des réactifs et du produit de la réaction ainsi que de l'examen des résultats de deux séquences d'adsorption que le mécanisme le plus probable pour l'oxydation catalytique de CO au contact du catalyseur 2NiO + Al₂O₃ peut faire intervenir les étapes suivantes :



Ce mécanisme est confirmé par l'étude de la réaction.

c - Cinétique de la réaction

Il a été montré que l'ordre un, observé en cours de réaction, ne peut être attribué à l'un ou l'autre des réactifs. Il est vraisemblable qu'un processus perturbateur intervient en cours d'évolution. Les informations cinétiques recueillies à l'instant initial conduisent à un ordre global et à des ordres partiels sensiblement nuls. La diminution de la vitesse de la réaction au cours du

temps selon la loi cinétique d'ordre un a été attribuée principalement à un phénomène d'autoinhibition par le gaz carbonique. Les résultats des expériences réalisées en présence de CO_2 à l'état adsorbé ou en phase gazeuse confirment l'hypothèse d'autoinhibition par ce gaz. L'augmentation de l'ordre global de la réaction, enregistrée lorsque le CO_2 n'est pas éliminé, démontre le caractère apparent de l'ordre un observé dans des conditions expérimentales particulières. (piège à azote liquide, température réactionnelle de 24°C).

Les ions $\text{O}_{(\text{ads})}^-$, qui existent initialement sur la surface du catalyseur, ne participent pas directement au mécanisme catalytique, mais comme ils influent sur l'adsorption des différents gaz (CO , O_2 et CO_2), ils ont une action sur l'activité du solide. Ceci a été confirmé tant par l'étude de la réaction à des températures comprises entre 1°C et 80°C que par l'utilisation d'un catalyseur traité préalablement par CO , c'est-à-dire privé d'oxygène excédentaire. L'activité catalytique importante du solide fraîchement préparé doit peut-être être reliée à la présence d'oxygène en excès sur la surface. Il a été constaté que cet oxygène empêche partiellement l'adsorption du gaz carbonique, inhibiteur de la réaction, sur ce solide. La présence d'oxygène excédentaire peut probablement aussi jouer un rôle dans la vitesse de destruction de $\text{CO}_{3(\text{ads})}^-$ par CO .

L'étude cinétique de la réaction au contact du solide traité au préalable par l'oxygène à 24°C a confirmé les résultats obtenus dans l'étude de la chimisorption de ce gaz et de l'interaction entre l'oxygène préalablement adsorbé et CO gazeux. Comme l'oxygène fixé à 24°C , sans échange électronique, ne peut pas réagir avec CO pour donner CO_2 , et comme les deux gaz se fixent sur les mêmes sites superficiels, le traitement préalable à 24°C du solide par l'oxygène diminue le nombre des sites utiles pour l'adsorption de l'oxyde de carbone. Le solide ainsi traité par O_2 possède, en effet, une activité catalytique inférieure à celle du solide fraîchement préparé.

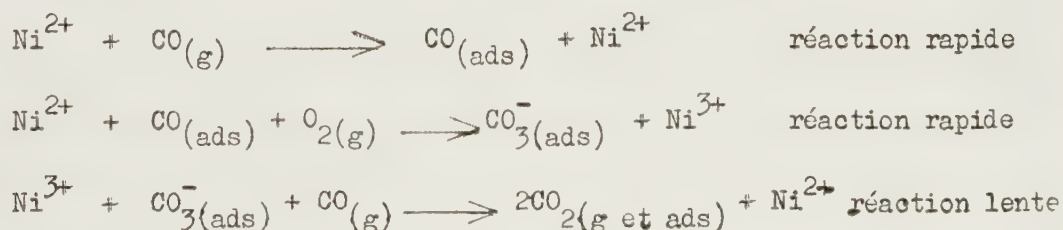
L'oxygène fixé à 250°C sur le solide exerce deux effets sur la vitesse de la réaction. D'une part, il désactive le catalyseur et d'autre part, il empêche l'accès des réactifs à la surface active. Ainsi, le solide traité par l'oxygène à 250°C et placé ensuite sous vide à 24°C , qui contient alors $3,5 \text{ cm}^3/\text{g}$

d'oxygène est totalement inactif. Lorsque le même solide est désorbé à 250°C (10^{-6} torr), presque tout l'oxygène préalablement adsorbé est désorbé et une fraction de l'activité catalytique réapparaît sans qu'elle soit comparable cependant à celle du solide fraîchement préparé. Parallèlement, la surface spécifique du catalyseur diminue nettement à la suite de ces traitements. La surface spécifique du solide traité par l'oxygène à 250°C et désorbé à 24°C est de $160 \text{ m}^2/\text{g}$, la surface spécifique du catalyseur fraîchement préparé étant de $254 \text{ m}^2/\text{g}$. Lorsque l'oxygène est désorbé à 250°C (10^{-6} torr), la surface du solide augmente de $160 \text{ m}^2/\text{g}$ jusqu'à $230 \text{ m}^2/\text{g}$, sans atteindre la valeur de la surface du solide fraîchement préparé ($254 \text{ m}^2/\text{g}$).

Bien que dans le solide traité par l'oxygène à 250°C et désorbé à 24°C, le nombre des trous positifs Ni^{3+} soit plus important que dans le solide fraîchement préparé, le premier solide est totalement inactif alors que le second présente une activité catalytique. Les propriétés de la surface influent donc sur l'activité catalytique. Il est possible de trouver une corrélation entre l'activité catalytique du solide et la quantité d'oxygène excédentaire qu'il contient initialement. Par contre, lorsque le catalyseur subit à 250°C l'action de l'oxygène, son activité à 24°C dans la réaction d'oxydation de CO, ne peut plus être reliée simplement à la quantité d'oxygène qu'il contient car les traitements préalables ont modifié les caractéristiques texturales de la surface.

d - Mécanisme réactionnel

D'après les résultats obtenus dans l'étude de l'adsorption des gaz purs et de l'interaction des gaz adsorbés à la surface du solide et d'après les résultats cinétiques et les mesures électriques, le mécanisme réactionnel serait le suivant :



C - ACTIVITE CATALYTIQUE DU CATALYSEUR NiAl_2O_4

a - Etude du spinelle NiAl_2O_4

La formation du spinelle NiAl_2O_4 à partir de l'hydroaluminat de nickel, commence à se produire dans l'air à partir de 850°C environ. L'oxyde de nickel n'est pas soluble dans la phase spinelle. Le spinelle NiAl_2O_4 , bleu vert, est un isolant. A 350°C sous vide (10^{-6} torr), sa conductivité électrique n'est pas mesurable avec le dispositif expérimental utilisé. Il possède une activité catalytique appréciable à partir de 300°C.

b - Etude de la chimisorption des gaz purs (O_2 , CO et CO_2)

L'étude de la chimisorption des différents gaz de la réaction sur le catalyseur NiAl_2O_4 à 350°C a été entreprise. Le CO_2 ne s'adsorbe pas et l'oxygène se fixe en faible quantité. La conductivité électrique du solide qui demeure très faible en présence d'oxygène, n'a pas pu être mesurée. Il n'a donc pas été possible de savoir si l'adsorption de l'oxygène fait intervenir un échange électronique avec le solide.

A la même température, le CO réduit partiellement le spinelle. Il y a apparition de nickel métallique. Au contact de ce solide, une fraction de l'oxyde de carbone à 350°C se décompose en carbone et gaz carbonique. Le carbure de nickel ne semble pas se former à 350°C. Après 150 heures de traitement par CO (P = 150 torrs) à 350°C, une fraction importante (60%) du spinelle est à l'état réduit. La conductivité électrique du catalyseur est alors de $10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ à la même température. Ces faits montrent donc que le spinelle NiAl_2O_4 n'est pas stable à 350°C en présence de CO pur.

La réaction d'oxydation de CO catalysée par ce solide à 350°C a ensuite été étudiée.

C - Etude cinétique de la réaction d'oxydation

L'activité catalytique du spinelle NiAl_2O_4 , à 350°C, reste sensiblement constante et un même échantillon est utilisé à quatre reprises pour la réaction, le solide étant régénéré sous vide (10^{-6} torr) à 350°C après chaque essai.

Les mesures de la susceptibilité magnétique en cours de la réaction et après celle-ci n'ont pas révélé la formation de nickel métallique.

L'étude de la cinétique de la réaction a révélé que les ordres partiels initiaux sont nuls aussi bien vis-à-vis de CO que de O_2 . Au cours du temps, par contre, l'ordre partiel est égal à un par rapport au CO et à zéro par rapport à O_2 . L'ordre global un observé au cours du temps n'est donc qu'apparent.

La vitesse de la réaction est pratiquement indépendante de la pression partielle de CO_2 , ce qui montre que ce gaz n'est pas un inhibiteur. Le caractère apparent de l'ordre un observé au cours du temps, n'est donc pas dû à un phénomène d'autoinhibition par CO_2 comme dans le cas de la même réaction réalisée au contact du catalyseur précédent ($2NiO + Al_2O_3$).

Comme la vitesse de la réaction ne dépend pratiquement pas non plus de la pression partielle de O_2 et comme elle diminue d'autant moins au cours du temps (suivant la loi d'un ordre un) que la pression partielle de CO est plus forte, il semblerait que l'augmentation de l'ordre global (de zéro au temps zéro à un au cours du temps), ne traduise pas une inhibition par ces deux gaz. Une désactivation du catalyseur au cours du temps qui ne fait pas intervenir une inhibition par un des gaz présents, ne peut s'expliquer que par une évolution de la surface active du catalyseur en cours de réaction.

Il a été montré que le catalyseur $NiAl_2O_4$ contient initialement une faible quantité d'oxygène qui peut se transformer à $350^\circ C$ en $CO_{2(ads)}$ sous l'action de CO, sans qu'il y ait réduction du solide. Cette interaction superficielle peut se produire également au cours de la réaction catalytique. La formation de $CO_{2(ads)}$ en cours de réaction conduirait alors à une diminution de l'étendue de la surface active et, peut-être aussi, à une modification de ses propriétés. L'augmentation de l'ordre global, pourrait être due au fait que la réaction se produirait alors sur des sites moins actifs. Comme la vitesse de la réaction au cours du temps dépend de la pression partielle de l'oxyde de carbone (ordre un par rapport à ce gaz) il semblerait que la réaction, sur la fraction moins active de la surface, ne se passe pas uniquement entre espèces adsorbées alors que c'est le cas au début de la réaction.

D - ACTIVITE CATALYTIQUE DU CATALYSEUR $\text{NiO} + \text{NiAl}_2\text{O}_4$

L'aluminate de nickel contenant un excès d'oxyde de nickel ($\text{NiO} + \text{NiAl}_2\text{O}_4$) possède une activité catalytique qui augmente au cours de régénérations successives à 350°C sous vide (10^{-6} torr). L'ordre global de la réaction au cours du temps reste toujours égal à un. Le solide est ferromagnétique à la fin de la réaction. Le catalyseur $\text{NiO} + \text{NiAl}_2\text{O}_4$ est donc réduit partiellement en Ni métallique par l'oxyde de carbone du mélange réactionnel. Comme il a été constaté que l'aluminate de nickel stoechiométrique (NiAl_2O_4) n'est pas ferromagnétique à la fin de la même réaction, il semble que le nickel métallique provienne du NiO en excès et non pas de NiAl_2O_4 .

Le catalyseur NiAl_2O_4 est légèrement plus actif que le catalyseur $\text{NiO} + \text{NiAl}_2\text{O}_4$.

BIBLIOGRAPHIE

- (¹) J. LANGMUIR, Trans. Faraday Soc. 1921, 17, 617
- (²) H.S. TAYLOR, Zeit.f.Elektr. 1929, 35, 542
- (³) H. ADKINS, J. Am. Chem. Soc. 1922, 44, 2175
- (⁴) D.A. DOWDEN, J. Chem. Soc. 1950, 242
- (⁵) J.E. NYROP, J. Phys. Chem. 1935, 39, 643
- (⁶) T.T. WOLKENSTEIN, Théorie électronique de la catalyse sur les semi-conducteurs
Masson, et Comp. Paris, 1961
- (⁷) B.M. ARGHIROPOULOS et S.J. TEICHNER, J. of Catalysis 1964, 3, 477
- (⁸) D. AIGRAIN et C. DUGAS, Z. Elektrochem. 1952, 56, 363
- (⁹) K. HAUFFE et H.J. ENGEL, Z. Elektrochem. 1952, 56, 366
Z. Elektrochem. 1953, 57, 762
- (¹⁰) S.Z. ROGINSKY, C.R. Acad. Sc. URSS, 1949, 67, 97
- (¹¹) T. WOLKENSTEIN, J. Chem. Phys. URSS, 1948, 22, 311
1950, 24, 1068
1951, 25, 1214
- (¹²) M. BOUDART, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 1431
- (¹³) K. HAUFFE et WAGNER, Z. Elektrochem. 1938, 44, 172
- (¹⁴) G.M. SCHWAB, Angew. Chem. 1963, 2, 59
- (¹⁵) T. TAKAISHI, ZS, Naturforschung 1956, 11a, 297
- (¹⁶) J.E. GERMAIN, Catalyse hétérogène, dunod, Paris, 1959
- (¹⁷) M. KATZ, Adv. in Catalysis, New York, Acad. Press. 1953, 5, 177
- (¹⁸) J.H. DE BOER et J.W. VERWEY, Proc. Phys. Soc. London extrat part, 1937, 49, 59
- (¹⁹) E.J.W. VERWEY, P.W. HAAYMAN et F.C. REMEYN, week blad, 1948
- (²⁰) G.J. PARRAVANO, J. Am. Chem. Soc. 1953, 75, 1448
- (²¹) G.M. SCHWAB et J. BLOCK, J. Chem. Phys. N.F. 1954, I, 42
J. Chem. Phys. 1954 51, 664
H.E. DRY, F.S. STONE, Dis. Far. Soc. 1956, 60, 201
- (²²) S.Z. ROGINSKY, N.P. KEIER et I.S. SOZONOVA, Bull. Akad. Sc. URSS, 1956, 106, 859
- (²³) N.F. ERMOLENKO et N.D. EFRAS. Zh. Fizicheskoi khimii, URSS, 1964, 38, 1353
- (²⁴) A.M. RUBINSTEIN, Yu. ELTEKOVA et K.J. SLOVETZKAYA, J. Chem. Phys. 1959, 33, 310

- (25) S. YOSHITOMI, K. KODAKA, Y. MORITA et K. YAMAMOTO, J.Chem.Soc.Japon, 1963, 66, 1303
- (26) R. FRICKE et G. WEITBECHT, Zeits. für, Elektr. 1942, 48, 87
- (27) W.O. MILLIGAN et L. MERTEN, J.Phys.Chem. 1946, 50, 465
- (28) J.W. McBAIN et A.M. BAKR, J.Am.Chem.Soc. 1926, 48, 690
- (29) S.J. TEICHNER, R.P. MARCELLINI et P. RUE, Adv. in catalysis 1957, 2, 458
R.P. MARCELLINI, thèse Lyon 1959
- (30) J. AIGUEPERSE et S.J. TEICHNER, Annales de chimie 1962, 7, 13
J. Catalysis 1963, 2, 359
- (31) J.L. ESCARD, C.R. Acad. Sc., 1948, 236, 579
Bull. Soc. Chim. 1955, 51, 961
- (32) S.J. TEICHNER, B. IMELIK et A. MERLIN, C.R. Acad. Sc. 1954, 238, 253
- (33) S.J. TEICHNER et A. MERLIN, C.R. Acad.Sc. 1953, 236, 1892
- (34) S.J. TEICHNER, Bull Soc. Chim. 1950, 17, 424
S.J. TEICHNER, thèse Lyon 1954
- (35) A. MERLIN, thèse Lyon 1954
- (36) J.K. ROBERTS, Proc.Roy.Soc. 1935, A152, 445
- (37) C. WAGNER, Zeitschrift für Phys.Chem. 1933, 22Ab(3), 181
- (38) E. FRIEDENICK, Z. Phys. 1925, 31, 813
K. REIS, Z. Phys. 1927, 44, 353
K. FAJANS, Z. Krist, 1928, 66, 346
- (39) G. PARRAVANO et C.A. DOMENICALL, J.Chem.Phys. 1957, 26, 359
- (40) B.M.W. TRAPNELL, chimisorption, Butterworths, Londres, 1955, 190
- (41) F.S. STONE, Chemistry of the solid state, Acad. Press. New York, 1955, 399
- (42) R. RUDDHAM et F.S. STONE, chimisorption, Butterworths, Londres, 1957, 211
- (43) J. COUE, thèse Lyon 1963
- (44) S.R. MORRISON, Adv. in Catalysis 1955, 7, 206
- (45) P. RUE et S.J. TEICHNER, Bull.Soc.Chim. 1964, 2791
P. RUE, thèse Lyon 1963
- (46) P. Ch. GRAVELLE, J.Chim.Phys. 1964, 61, 533
P. Ch. GRAVELLE, thèse Lyon 1963
- (47) R.M. DELL et F.S. STONE, Trans.Faraday.Soc. 1954, 50, 501

- (48) J.K. DIXON et J.E. LONGFIELD , Catalysis, 1960, 7, 303
 W.E. GARNER, T.J. GRAYET et F.S. STONE - Discuss.Faraday.Soc. 1950, 8, 256
 W.E. GARNER, F.S. STONE et P.F.TILLEY, Proc.Roy.Soc. 1952, 4211, 472
 F.S. STONE, R. RUDHAM et R.L. GALE, Z.Elektrochem. 1959, 63, 129
 E.R.S. WINTER, J.Chem.Soc. 1955, 2726
 J.L. RIVAIL, thèse Nancy 1964
 K. KLIER et M. JIRATOVA - Proceedings of the third international congress of catalysis, Amsterdam, 1964, I, 47
- (49) R.P. MARCELLINI, R.E. RANC et S.J. TEICHNER, Acts du II^e Congrès de la catalyse, Paris 1960, 289
- (50) I. MATSUURA, Y. KUBOKAWA, O. TOYAMA, Nippon Kagaku Zassik 1960, 81, 1003
- (51) R. RANC, thèse Lyon 1963
- (52) M. LETORT, J.Chim.Phys. 1937, 34, 206
- (53) J.E. GERMAIN, Bull.Soc.Chim.France, 1966, 22
- (54) G.M. SCHWAB, J.B.B.BLOCK et G. SCHULTZE, Angew, Chem. 1959, 71, 101
- (55) G.M. SCHWAB, Angew.Chem. 1961, 78, 399
- (56) G.M. SCHWAB et G. MUTZHANER, Z. Phys.Chem. 1962, 32, 367
- (57) G.M. SCHWAB, ~~Dechema~~, monograph. 1964, 49, 99
- (58) Z.G. SZABO, F. SOLYMOSI et I.BATTA, Magyar.Kem.Folyoirat, 1961, 67, 3
- (59) F. SOLYMOSI et Z.G. SZABO, Magyar, Kem.Folyoirat, 1960, 66, 289
- (60) Z.G. SZABO, F.SOLYMOSI et L. EGRI, Magyar.Tud.Akad.Kem.Tud.Ostz. Koslemeny 1962, 18, 447
- (61) B. ARGHIROPOULOS, J. ELSTON, P.HILAIRE, F. JUILLET et S.J. TEICHNER - Proc.4th.Intern.Symp.React.Solids Amsterdam, 1960 Ed J.H. DE BOER 1961, 525
- (62) P. SABATIER, La Catalyse en chimie org. (2^eEd) Paris 1920
- (63) A.M. RUBINSTEIN "Uspekhi khimii", 1952, 21, 1287
- (64) A.-M. LEJUS et R. COLLONGES, 5th Intern.Symposium on the Reactivity of Solids, 1964, 7, 373
- (65) E. GILLAND et J.P. HOLDEN, J.Am.Ceram.Soc. 1963, 46, 12
- (66) A.-M. LEJUS, thèse Paris 1964
- (67) F.S. STONE et J.D. TILLEY, 5th.Intern.Symposium on the Reactivity of Solids 1964, 7, 583
- (68) R.K. DATTA et R. ROY, Nature, 1961, 191, 170

- (⁶⁹) E.J.W. VERWEY et E.L. HEILMAN, J.Chem.Phys. 1947, 15, 147
- (⁷⁰) H.A. BAHR et T. BAHR, Ber. 1928. 61, 2177
- (⁷¹) M. ESCOUBES et C. EYRAUD, C.R.Acad.Sc. 1963, 256, 3693

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

ISOMERISATION DU BUTENE-1 AU CONTACT DES CATALYSEURS OXYDES : ALUMINES ET
SILICES - ALUMINES

Vu :

Les membres du Jury :

MM. M. PRETTRE
S. TEICHNER
Y. TRAMBOUZE

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer

Lyon, le 19 Septembre 1966

Le Recteur

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

pt

